

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel COLOMBIE

PREMIÈRE THÈSE

OXYDATION DU FER ET DES ACIERS

PAR L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SOUS PRESSION

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

22 NOV. 1962

devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON

Président

HOCART

BENARD

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel COLOMBIE

PREMIÈRE THÈSE

OXYDATION DU FER ET DES ACIERS

PAR L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SOUS PRESSION

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON

Président

HOCART

BENARD

}

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	LEDERER	T Chimie biologique
DE BROGLIE	T Théories physiques	Mme DUBREIL	T Mathém. (Agrégation)
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
PREVOST	T Chimie organique	COTTE	T Physique électricité
CHAUDRON	T Chimie appliquée	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
WYART	T Minéralogie et Cristal.	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
TEISSIER	T Zoologie	MICHEL A.	T Chimie Minérale (Orsay)
MANGEOT	T Biologie Vég. (Orsay)	OLMER	T Énergétique générale
AUGER	T Physique quantique et Relativité	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
MONNIER	T Physiologie Générale	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
PIVETEAU	T Paléontologie	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	BROSSEL	T Physique atomique
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	BUSER	T Physiologie comparée
LAFFITTE	T Chimie générale	CAMUS	T Physiologie Vég. BMPV
FAVARD	T Géométrie supérieure	CASTAING	T Physique (Orsay)
COULOMB	T Physique du Globe	CURIEN	T Minéral. et Cristallog.
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)	MOYSE	T Physiologie Vég. (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
DRACH	T Zoologie	PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	POSSOMPES	T Zoologie
EPHRISSI	T Génétique	PULLMANN	T Chimie théorique
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédim.	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-activité
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)	TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
LUCAS R.	T Recherches Physiques	VILLE	T Econométrie
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
ARNULF	T Optique appliquée.	DODE	T Chimie (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	FREYMAN	T Recherches Physiques
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	GUINOCHE	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
DANJON	T Astronomie	Mlle JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
PETIT	T Biologie maritime	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	CHAPELLE	T Physique (Orsay)
EICHORN	T Botanique	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (SPCN)	DENY	T Mathématiques Gén. Orsay
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	GERMAIN	T Mécan. théor. des fluides
THELLIER	T Physique du Globe	LUCAS G.	T Géologie
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	ALLARD	T Chimie Physique
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	BERTHELOT	T Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
PONCIN	T Mécanique Générale	BRICART	T Météorologie et phys. de l'Atmosphère
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des Nombres	Mme ALBE-FESSARD	T Psychophysiologie
QUELET	T Chimie Organique	FRIEDEL	T Physique des Solides (Orsay)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	M. JULIA	T Etudes des Moléculaires naturelles complexes
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	LENDER	T Biol. Animale (SPCN) Orsay
CUVILLIER	T Micropaléontologie	MAGAT	T Physico-chimie des radio-éléments
JUNG	T Pétrographie	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	MONOD	T Chimie du métabolisme
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay)
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)	DE POSSEL	T Analyse numérique
VASSY	T Physique de l'atmosphère	CHARLOT	T Chimie analytique
DESTOUCHES	T Théories Physiques	HAUSINSKY	T Radiochimie
AMIEL	T Chimie générale	LEMEZ	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.	CUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
J.P. MATHIEU	T Physique (Optique)	CHATELET M.	T Chimie (P.C.B.)
COUTEAUX	T Zoologie animale (P.C.B.)	JEAY	T Physique Nucléaire (Orsay)
MAY	T Biologie (Orsay)	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	MICHEL L.	T Phys. Théor. des Hites Energies (Orsay)
FELDMANN	T Biologie Végétale marine	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
GUINER	T Physique des Solides (Orsay)	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée	BOUSSIÈRES	T Chimie des Radioéléments (Orsay)
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique	Mme COUTURE	T Thermodynamique et Méc. Physique
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral	ELLENBERGER	T Géologie appli. s/le terr.
CHOUARD	T Physiologie Végétale	FRANC	T Biol. Animale (P.C.B.)
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	SCHNELL	T Botanique tropicale (Orsay)
BRELOT	T Calcul diff. et intégral	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
NORMANT	T Synthèse organique générale	ACHER	T Chimie Biol. (Orsay)
BENARD	T Chimie Minérale	BAUDOUIN	T Biologie animale P.C.B.
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
DIGUE	T Statistiques Mathématiques	BLAMONT	T Géophysique Ionosphère
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	BOURREAU	T Botanique
ULRICH	T Physiologie Végétale	CURIE D.	T Physique (M.G.P.)
MARECHAL	T Optique théorique et Appl.	DURAND-DELGA	T Géologie
KIRRMANN	T Théories Chimiques	FREON	T Chimie organique (Orsay)
CHADEFAUD	T Botanique	HELLER	T Physiologie végétale
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri.	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
SALEM	T Mathématiques générales	CAILLEUX	T Géologie (S.P.C.N.)
LELONG	T Applc. de l'analyse à la géométrie	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.)
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	Mlle FOURCHOY	T Biol. Végétale (SPCN)
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Méc. Analytique et Méc. céleste
GLANGEAUD	T Géographie phys. et Géologie dynamique	Mlle VEIL	T Physiologie Générale
CODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	LWOF	T Microbiologie
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	SIESTRUNK	T Mécan. Phys. et Expér.
ROCH	T Géologie	LACOMBE	T Métallurg. des métaux Nucl.
SCHATZMAN	T Astrophysique	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratig.	CABANNES	T Mécanique générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	LESIEUR	T Mathématiques MPC (Orsay)
LENNUIER	T Physique (M.C.P.)	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
RIZET	T Génétique (Orsay)	CAIRE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
ROUTHIER	T Géologie appliquée	COMOLET	T Mécanique des Fluides
Mme TONNELAT	T Physique Théorique	CORABOEUF	T Physiologie Animale
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)	DELLOUE	T Physique de l'exosphère
SOUCHAY	T Chimie générale	GORENFLOT	T Botanique II (Orsay)
AIGRAIN	T Electrotechnique gén.	HOULLON	T Biologie Animale P.C.B.
BRUSSET	T Chimie systématique	JULLIEN J.	T Chimie P.C.B.
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	MALGRANGE	T Tech. Math. de la Phys.
Mme CHAIX	T Chimie biologique	OLIVIER	T Antropologie
Mme HUREL-PY	T Biologie Végétale (PCB)	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS. (Orsay)
BRUN	T Mécan. théorique des Fluides		

Secrétaire Général R. POULLAIN

AVANT-PROPOS

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur Chaudron, membre de l'Institut, de l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mes études. En particulier je lui suis reconnaissant d'avoir accepté de présenter certains de nos résultats aux séances de l'Académie des Sciences.

Monsieur le Professeur Bastien m'a dirigé avec une attention constante tout au long de mes travaux. Je tiens, personnellement, à le remercier de l'aide à la fois scientifique et morale qu'il m'a toujours fournie.

Je remercie également Monsieur P. Azou, chef du laboratoire de Physique de l'Ecole Centrale, et le personnel de l'école de leur appui matériel.

Tous mes camarades de laboratoire et les "anciens" trouveront ici l'expression de mon amicale reconnaissance pour tous les services qu'ils ne m'ont jamais refusés.

Ces travaux ont été effectués avec l'aide de la Société des Forges et Ateliers du Creusot et l'appui financier du Commissariat à l'Energie Atomique; nous tenons à les remercier bien vivement.

INTRODUCTION

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Physique de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, sous la direction du Professeur Bastien, directeur de la Recherche Scientifique à l'Ecole Centrale et sous le patronage du Professeur Chaudron, membre de l'Institut.

I - POSITION DU PROBLEME

Le Commissariat à l'Energie Atomique, dès 1957, a attiré notre attention sur l'intérêt présenté par l'étude de : "La corrosion des aciers par l'anhydride carbonique sous pression". C'est là en effet, un problème très important pour la réalisation de certains types de réacteurs nucléaires. Les piles atomiques industrielles prévues ou en construction en France doivent utiliser comme fluide de refroidissement de l'anhydride carbonique sous pression; nous pensons en particulier à l'unité E.D.F.I. du groupe de Chinon déjà en cours de montage. Il s'agit donc de la tenue à la corrosion, à la fois du "caisson" du réacteur, des échangeurs de température et du circuit de circulation des gaz.

A l'étranger, le problème se pose avec moins d'acuité. En effet les Etats-Unis préfèrent en général utiliser l'hélium comme fluide de refroidissement; entre autres avantages l'utilisation de ce gaz simplifie nettement le problème de corrosion. Il semble que récemment les Anglais, à leur tour, s'orientent vers cette solution; ceci explique que ce problème de corrosion soit relativement peu étudié.

Sur le plan national, sans doute à cause du prix de revient trop élevé de l'hélium, les prochaines réalisations françaises sont prévues pour être refroidies par l'anhydride carbonique et le problème de corrosion semble encore à l'ordre du jour. De plus, toutes ces considérations d'utilisation industrielle mises à part, il n'y a pas de doute qu'une connaissance plus précise de l'oxydation par CO_2 et surtout de l'influence de la pression sur cette corrosion est intéressante du point de vue théorique.

II - BIBLIOGRAPHIE

Les études concernant les phénomènes d'oxydation des métaux en général, nous ont été évidemment d'une grande utilité. De tels travaux sont à l'heure actuelle extrêmement nombreux et divers, spécialement depuis le début de ce siècle. Nous ne pouvons les rappeler tous ici. Nous voudrions seulement signaler en passant quelques-uns des plus connus :

Portevin dès 1934 a étudié cette question [1]. Les travaux de Chaudron sur les équilibres entre CO , CO_2 , le fer et ses oxydes [3] sont fondamentaux pour tout chercheur s'occupant de réaction fer-anhydride carbonique. Ses élèves, Collongues en particulier, ont poursuivi des essais sur les oxydes de fer [4]. Bénard lui-même et ses collaborateurs : Païdassi, Bardolle, Moreau, Coquelle entre autres ont apporté des résultats nouveaux et variés concernant l'oxydation des métaux et spécialement du fer et des aciers.

Les publications de Belin, Valensi et bien d'autres nous ont été très utiles.

A l'étranger les expérimentateurs s'occupant d'oxydation sont aussi très nombreux. Pilling et Bedworth furent les premiers à voir de façon précise le rôle protecteur d'un oxyde compact. Wagner, Mott, Cabrera, Evans ont interprété les différentes lois d'oxydation. Les travaux de Gulbransen et ses collaborateurs concernant des essais sous faibles pressions sont remarquables par leur précision et leur nombre. Tech, Raine et Moore, Bokros et Wallace, Arkharov, Smeltzer,

Engell, Hauffe, Pfeiffer, Laubmeyer et de nombreux autres ont travaillé des sujets se rapportant à l'oxydation des métaux.

En ce qui concerne notre problème précis, c'est-à-dire la corrosion par CO_2 , les résultats sont nettement moins nombreux. Dès 1927 Marson, Cobb et Angus [5], de même que Eindhof et Larsen [6] donnent des résultats concernant l'oxydation du fer dans l'anhydride carbonique, à la pression atmosphérique, entre 900 et 1 200°. Ces chiffres sont en désaccord avec des publications plus récentes. Plus récemment Darras et ses collaborateurs [7] [8] [9] ont entrepris une série d'essais technologiques sur des temps d'oxydation de l'ordre de 5 000 heures. Après une étude de l'influence de l'état de surface sur la vitesse de corrosion ils arrivent, entre autres, à la conclusion que la pression de CO_2 est sans effet sur la cinétique. En réunissant les résultats de plusieurs laboratoires britanniques, Raine et Moore [10] donnent des cinétiques d'oxydation pour des expériences du même genre. Ils pensent aussi que la pression d'anhydride carbonique n'accélère pas la réaction. Ils remarquent surtout la formation de fentes et de pustules de forme très remarquable qui se produisent sur les échantillons dont la couche d'oxyde est épaisse ($\frac{\Delta P}{S} > 5 \text{ mg/cm}^2$). Ce phénomène s'accompagne évidemment de reaccélération de l'oxydation notées sur la courbe d'augmentation de masse.

Ces derniers auteurs ont aussi étudié le rôle de la composition de l'alliage, mais ils ne donnent pas de conclusions très précises, sinon qu'en général les aciers chargés en chrome et en aluminium ont une meilleure résistance à la corrosion.

Au sujet de la composition de la couche d'oxyde les différents auteurs ne sont pas non plus d'accord. Darras et ses collaborateurs [9] concluent à la présence de magnétite, d'une couche rouge veloutée de Fe_2O_3 et d'un éventuel dépôt de carbone, Raine et Moore [10] à l'existence de Fe_3O_4 , de carbures et de carbone. Entre 900 et 1 200° Marson, Cobb et Angus [5] signalent uniquement de la magnétite, de l'hématite et du carbone; alors que la plupart des auteurs pensent qu'il se forme de l'oxyde ferreux en début d'expérience recouvert ensuite de magnétite [11].

Au-dessus de la température de transformation de la phase FeO , et plus spécialement entre 850 et 1 100°, les résultats sont en général plus concordants, mais tous ces essais sont effectués à des pressions inférieures ou égales à une atmosphère. Schmall et Baumann [12] ont noté une influence de la pression de CO_2 et surtout de la vitesse de passage des gaz sur les cinétiques d'oxydation. Hauffe et Pfeiffer [13], Smeltzer [14], Petit, Yinger, Wagner [15] ont étudié la vitesse de corrosion du fer dans les mélanges CO_2 - CO à la pression atmosphérique et particulièrement lorsque la couche d'oxyde est uniquement composée de FeO .

Arkharov [11] a mené une étude de corrosion à la pression atmosphérique et sous des courants variables de CO_2 ; il s'est spécialement occupé du comportement cristallographique des oxydes formés. Quelques auteurs ont encore apporté d'autres précisions : [16] [17] [18] [19].

En résumé, entre 300 et 600° et sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique, les publications actuelles se réduisent à peu près à celles de Darras et de Raine et Moore. Elles concluent généralement que la pression de CO_2 est sans influence sur la vitesse de corrosion. Mais elles concernent des essais de très longues durées, d'aspect technologique, orientés vers une application industrielle immédiate et dans des conditions expérimentales pas toujours très bien définies, mais certainement différentes des nôtres.

A plus haute température, les résultats sont plus nombreux mais alors le phénomène est différent, en particulier à cause d'une vitesse d'oxydation linéaire et de l'existence d'un seul oxyde FeO . Il est donc pratiquement impossible d'extrapoler à 450° les résultats obtenus à 900°.

III - ORIENTATION DE NOTRE ETUDE

Compte tenu de ces premières remarques bibliographiques, nous avons décidé de reprendre entièrement le problème dans un esprit un peu différent. Nous avons été obligés de nous limiter à des essais de durée relativement courte : cinquante heures. Nos expériences sont réalisées entre 400 et 650° et entre 1 et 25 kg/cm^2 , domaine d'utilisation actuelle des fluides de refroidissement pour les réacteurs nucléaires.

En premier lieu, nous avons voulu mettre au point une méthode expérimentale sensible et surtout très reproductible. A cette fin, il a été nécessaire de construire un appareil nouveau; ceux qui existaient déjà, ne donnaient pas satisfaction au point de vue reproductibilité, ou bien ne pouvaient fonctionner sous pression. C'est ainsi que nous avons mis au point la thermobalance [20] que nous décrirons plus loin.

Nous avons entrepris notre étude sur trois plans différents suivant les méthodes expérimentales mises en œuvre : étude cinétique, étude micrographique et étude radiocristallographique [2].

Dans ces conditions, nous avons tout d'abord essayé de mettre en évidence l'influence de la pression sur la vitesse de corrosion. Nous verrons que, sur ce point, nos résultats ne sont pas en accord avec ceux de la plupart des auteurs. Il faudrait alors essayer d'expliquer ces nouvelles divergences.

Le deuxième point de notre travail concerne le rôle que jouent les éléments d'addition sur ces cinétiques.

Enfin à la lumière de ces différents résultats et de toutes les observations recueillies au cours de notre étude, nous proposerons un mécanisme rendant compte de façon acceptable de nos expériences et expliquant certaines des contradictions existant entre les différents auteurs. Ceci montrera en particulier la différence qui existe entre l'oxydation par l'air ou l'oxygène et l'oxydation par CO_2 et nous permettra de mieux comprendre les difficultés supplémentaires qui se présentent dans ce dernier cas et qui expliquent probablement bien des contradictions.

Enfin au cours de nos travaux nous pourrons apporter quelques précisions concernant des problèmes annexes.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I - CHOIX D'UNE METHODE EXPERIMENTALE

Plusieurs méthodes ont été proposées et utilisées pour mesurer la vitesse d'oxydation des métaux ou plus généralement pour étudier les cinétiques des réactions du type : solide + gaz $\rightleftharpoons$ solide + gaz .

Un premier groupe s'intéresse à la phase gazeuse. On peut, par un tel procédé, soit étudier la composition de cette dernière [3] soit mesurer, par variation de volume ou de pression [21] [22], la masse de gaz entrée en réaction. En ce qui nous concerne, ces procédés étaient difficilement applicables. D'une part, la sensibilité d'une telle méthode diminue avec la pression de la phase gazeuse. D'autre part, dans le cas de l'oxydation par l'anhydride carbonique, il y a formation d'oxyde de carbone résiduel qui peut annuler la variation du volume gazeux ou réagir avec l'anhydride carbonique dans des proportions inconnues au départ et fausser la mesure.

Une deuxième série de méthodes s'applique à étudier la phase solide formée. Certains auteurs ont pu, à l'aide d'interférences lumineuses, mesurer l'épaisseur de pellicules d'oxyde très minces [23] [24]. Ceci n'est plus valable dès que la couche dépasse quelques angströms. Des cinétiques d'oxydation ont été étudiées par mesure directe de l'épaisseur de l'oxyde sur des micrographies en coupe [25]. Ce procédé a l'avantage de séparer les différents constituants lorsque la couche est formée de plusieurs oxydes. Par contre, il est discontinu, sensible à des variations locales et accidentelles d'épaisseur et finalement imprécis. D'autres expérimentateurs ont essayé d'utiliser la différence de résistivité entre le métal et l'oxyde [26]. Cette façon d'opérer a l'avantage d'être continue et facilement applicable à haute pression; mais elle nécessite un échantillon filiforme de réalisation compliquée et dont l'état de surface n'est pas aisément contrôlable. De plus, la résistivité des oxydes est mal définie et sensible à des phénomènes perturbateurs, tels que les impuretés, lacunes, défauts microscopiques ou macroscopiques, etc.

La variation de masse de l'échantillon est sans aucun doute le phénomène le plus employé et le mieux adapté à l'étude des cinétiques d'oxydation. Les mesures discontinues, par exemple par pesées avant et après un séjour dans le milieu corrosif, sont longues, introduisent des causes d'erreur supplémentaires et, pratiquement, laissent échapper tout phénomène un peu fin se produisant en cours de réaction. Seul un enregistrement continu de la variation de poids de l'échantillon peut fournir des résultats complets. Nous avons donc décidé d'utiliser une thermobalance pour mesurer nos vitesses d'oxydation.

II - ETUDE ET REALISATION D'UNE THERMOBALANCE FONCTIONNANT SOUS PRESSION

1/ Généralités

De nombreuses thermobalances ont déjà été construites. Dans les thermobalances dites électroniques, la variation de poids de l'échantillon est équilibrée par une attraction électrostatique ou électromagnétique asservie à un dispositif électronique convenable. L'appareil enregistre une grandeur électrique caractéristique de cette attraction antagoniste. La thermobalance Eyraud entre autres est de ce type [27][28].

Les thermobalances à gravité, conçues sur le principe de toutes les balances classiques, enregistrent ou mesurent le déplacement d'un fléau à l'extrémité duquel se trouve l'échantillon. La thermobalance Chevenard, par exemple, [29] utilise une suspension bifilaire et fonctionne sous des pressions inférieures à une atmosphère. Gulbransen a décrit une remarquable microbalance [30] dont les qualités exceptionnelles sont dues, en partie, au fait que l'appareil fonctionne sous pression réduite.

Enfin d'autres systèmes utilisent l'allongement d'un ressort sous l'effet de l'augmentation de poids [71].

Tous ces appareils sont prévus pour opérer à l'atmosphère ou sous pressions réduites. Jusqu'à l'heure actuelle, à notre connaissance, aucun d'eux ne permettait des essais à chaud et sous pression. Nous avons donc été conduits à étudier et à réaliser un appareil répondant à ce but [20]. (Signalons que le Commissariat à l'Energie Atomique a également construit à la même époque et indépendamment de nous une thermobalance fonctionnant sous pression; mais ses caractéristiques et ses dimensions la rendent inutilisable, en ce qui concerne nos travaux).

2/ Description de la balance

Nous avons choisi un système à gravité, qui allie à des possibilités aussi intéressantes que celles des balances électroniques, une simplicité et une sûreté de fonctionnement supérieures. Nous nous sommes directement inspirés pour sa réalisation de la thermobalance mise au point par P. Chevenard [29].

La figure 1 représente la coupe détaillée de notre appareil. Un fléau horizontal en invar 6 est soutenu par une suspension bifilaire 4 en fil de tungstène de 0,05 mm de diamètre. A l'avant, un contrepoids permet l'équilibrage et un miroir concave l'enregistrement optique du déplacement du fléau. Les balances à suspensions par fils ont sur les balances à couteaux l'avantage d'être toujours en état de marche et d'éviter tout système de blocage au repos. D'autre part, les couteaux et les plans risqueraient d'être détériorés dans les atmosphères corrosives et de donner alors des erreurs progressives difficilement décelables. Par contre, les fils de tungstène donnent d'excellents résultats dans l'anhydride carbonique.

Le réglage de la sensibilité peut s'effectuer soit à l'aide d'un contrepoids placé sous le fléau, soit même en déplaçant ce dernier par rapport à son axe de rotation, déplaçant ainsi le centre de gravité de l'ensemble mobile.

A la partie arrière du fléau, un troisième fil de suspension soutient l'amortisseur 9 et le porte-échantillon. Toutes les pièces constituant la partie basse de l'appareil sont en matériaux non magnétiques pour éviter l'action possible de l'aimant dont nous parlerons plus loin. L'éprouvette est à la partie supérieure 11 soutenue par une tige de silice. Cette disposition est très rationnelle car elle situe la zone chaude loin de l'appareillage mobile et au-dessus de ce dernier. De plus un système d'écrans circulaires 16 limite la convection aux abords de l'échantillon et évite la transmission de chaleur vers le bas de l'enceinte. Ainsi seule la région supérieure est chauffée; tout le reste, et en particulier l'équipage mobile, demeure à la température ambiante.

A la partie inférieure est situé l'amortisseur 9. En effet un amortisseur très efficace est indispensable pour enregistrer soigneusement de façon continue. Nous avons préféré ne pas utiliser un amortisseur gazeux nécessitant une géométrie parfaitement définie et dont l'encombrement est relativement important. Les systèmes à huile se sont révélés inutilisables à cause de l'absorption des gaz sous pression par les huiles courantes. Ces considérations nous ont conduits à réaliser un amortisseur magnétique à "courants de Foucault". Il est constitué d'un cylindre de cuivre plongeant dans l'entrefer d'un aimant permanent fournissant un champ de révolution. Nous avons pu obtenir un amortissement voisin de l'amortissement critique.

Nous avons vérifié que l'anhydride carbonique à la température ambiante n'attaque pas de façon sensible les matériaux constituant l'équipage mobile.

3/ Enceinte sous pression

La balance proprement dite est montée à l'intérieur d'une enveloppe d'acier dont la figure 1 montre la coupe. L'ensemble est réalisé en acier inoxydable au nickel-chrome-molybdène.

Le tube laboratoire 1 qui seul est chauffé, est en acier réfractaire à 20 % de chrome et 10 % de nickel. Ses cotes sont calculées de façon à limiter le taux de contraintes à 1 kg/mm² pour éviter tout fluage.

Une chemise d'eau 3 empêche la transmission de chaleur vers le bas de l'appareil. Un hublot en verre trempé 5 de 13 mm d'épaisseur, à faces rigoureusement planes et parallèles, permet l'enregistrement optique des déplacements du fléau.

L'étanchéité est assurée dans d'excellentes conditions, par des joints toriques en caoutchouc synthétique, que la pression soit supérieure ou inférieure à la pression atmosphérique.

150

Designation

Echelle: $\frac{1}{2}$

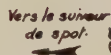


Figure 1

Des passages électriquement isolés et étanches ont été réalisés à l'aide de perles de verre "Microdia A O I P" 7. Grâce à cette disposition il est possible d'introduire un couple thermo-électrique platine-platine rhodié 10 dans l'enceinte même et à 2 mm de l'échantillon 11. Nous avons remarqué que les couples chromel-alumel étaient rapidement détériorés par l'anhydride carbonique dès 450°.

Un petit électroaimant 8 est installé dans l'appareil; il permet de charger ou de décharger la balance au cours du fonctionnement sous pression. Il est ainsi possible de l'étalonner et de modifier la tare pendant l'expérience pour ramener le fléau dans son domaine d'utilisation.

Tout l'équipage mobile, constituant la balance proprement dite, est fixé à la partie centrale 15 de l'appareil. Les autres parties 12 13 et 14 ne sont que des enveloppes venant le coiffer sans en modifier le réglage.

4/ Enregistrement

Nous avons adopté un enregistrement optique. Un système de deux prismes à 45° transforme le déplacement vertical du faisceau en un déplacement horizontal. En effet ces mouvements sont ensuite enregistrés par un suiveur de spot à amplification électronique dont le chariot se déplace horizontalement.

Ce montage, extrêmement pratique, évite l'enregistrement photographique. On peut ainsi suivre visuellement et à tout moment la progression de l'expérience sans avoir à attendre le développement d'un film. Il permet, en outre, d'augmenter ou de diminuer sans difficulté le bras de levier optique du système qui peut ainsi être très grand.

5/ Chauffage

Le tube laboratoire est chauffé extérieurement par un four électrique à résistance 2, d'une puissance de 2 kw, réalisé par nos soins. L'espacement des spires est variable de façon à assurer une zone de température homogène de l'ordre de 10 cm, située au centre. La puissance élevée du four permet des montées de température rapides.

Nous avons adopté un enroulement résistant non inductif. Il est doublé pour éviter toute action électromagnétique sur les échantillons ferreux en particulier. Une régulation à fil dilatable permet de maintenir une température constante à $\pm 1^\circ$.

Le four, lui-même, glissant sur deux guides verticaux, peut découvrir entièrement le tube laboratoire.

6/ Possibilités de l'appareil

A la suite d'essais systématiques, nous pouvons assurer les possibilités suivantes :

- charge : jusqu'à 10 grammes.
- sensibilité : 0,1 mg. Au réglage optimum, et en plaçant le suiveur de spot à 120 cm du miroir, une variation de masse de 40 mg correspond à un déplacement du spot de 200 mm, soit 5 mm/mg. L'échelle est linéaire pour un déplacement vertical de l'échantillon de l'ordre de 7 mm de part et d'autre de la position d'équilibre. Ceci correspond à une augmentation de masse de 50 mg à la sensibilité maximum.

Cette sensibilité est fonction de la charge ainsi que de la pression par variation de la "poussée d'Archimède" des gaz sur les éléments suspendus. Pour cette raison nous étalonnons la balance à chaque manipulation dans les conditions mêmes de l'expérience. Pour ce faire, nous la déchargeons d'un anneau de platine de masse connue.

- fidélité : satisfaisante. Lors d'essais en atmosphère de CO_2 durant 60 heures nous n'avons pas relevé de dérive supérieure à 0,25 mg.

- pression : dans l'état actuel de l'appareil nous pouvons obtenir des pressions variant de $5 \cdot 10^{-1}$ mm de mercure à 30 kg/cm^2 . Mais il est possible de monter une pompe à diffusion d'huile pour les cas où l'on voudrait travailler sous des pressions résiduelles plus basses.

- température : constante à $\pm 1^\circ$ au-dessus de 300° . Grâce à la puissance élevée du four, il est possible de réaliser tous les cycles désirés, la vitesse d'échauffement pouvant atteindre $600^\circ/\text{h}$. A la pression maximum, nous limitons la température à 700° , par mesure de sécurité.

7/ Corrections

Des erreurs systématiques se produisent en cours d'expérience. D'une part, la "poussée d'Archimède" du gaz sur l'échantillon chauffé varie avec la pression, la température régnant dans le tube laboratoire et le volume de l'éprouvette. Ceci introduit, lorsque la température augmente, une erreur par excès sur l'augmentation de masse mesurée. D'autre part, le tube étant chauffé par l'extérieur, il s'y produit un régime de convection des gaz (que nous avons limité dans la mesure du possible); ceux-ci montent le long des parois et redescendent dans le centre. L'échantillon subit ainsi une force supplémentaire dirigée vers le bas qui dépend de la température, de la pression et des dimensions de l'éprouvette.

Ces corrections sont pratiquement impossibles à calculer de façon précise, d'autant plus qu'elles deviennent très importantes pour les pressions élevées. En particulier pour les échantillons en forme de plaquettes minces, le volume est difficile à mesurer de façon précise.

Cependant, à température et à pression constantes, ces corrections sont fixes. Nous avons vérifié ce fait en plaçant dans l'appareil une plaquette de pyrex ayant la même forme que nos échantillons. La courbe enregistrée après la mise en température est une droite parfaitement horizontale.

Compte tenu de cette remarque, nous ne nous intéressons qu'aux variations de masse enregistrées après la mise en température, lors d'oxydations isothermes à pression constante. Il faut donc, pour placer l'origine de nos courbes, déterminer l'augmentation de masse totale de l'échantillon par pesée avant et après l'expérience. Nous considérerons comme nulle la masse d'oxyde formé lors du refroidissement. En effet ce refroidissement est très rapide (descente jusqu'à 100° en 15 minutes), il se produit sous pression réduite (5.10^{-1} mm de Hg) et en fin de réaction la cinétique, en général, est lente.

Dans les cas qui nous intéressent, cette façon de procéder n'introduit pas d'erreur appréciable et semble donc parfaitement justifiée.

8/ Conclusions

Ces dernières remarques nous laissent entrevoir que des mesures à température ou pression variables seront beaucoup plus difficiles. D'autre part, lorsque ces deux facteurs deviennent très élevés, les corrections à effectuer sont considérables; les mesures seront donc bien moins sûres. Il est même possible qu'au-delà de certaines valeurs la convection devienne turbulente et irrégulière. Il ne faudrait donc extrapoler cet appareil qu'avec de grandes précautions.

Par contre les expériences isothermes et à pression constante sont les plus courantes et nous pensons que, sous sa forme actuelle, notre thermobalance, qui est une des toutes premières à fonctionner sous pression, peut fournir d'utiles renseignements, notamment en ce qui concerne l'oxydation des métaux.

III - ETUDE DE L'ETAT DE SURFACE DES ACIERS AU CARBONE APRES RECUIT SOUS VIDE

La surface de l'échantillon, de toute évidence, va jouer un rôle très important lors des phénomènes d'oxydation. Nous avons donc été conduits à définir une série de traitements très sévères, répondant à de nombreux objectifs que nous préciserons au chapitre suivant. Comme nous l'expliquerons aussi, des traitements thermiques sous pression réduite se sont révélés indispensables. Aussi avons-nous été amenés, en tout premier lieu, à étudier l'état de surface obtenu après avoir recuit dans le domaine austénitique nos différents métaux et tout spécialement nos aciers au carbone.

1/ Méthode expérimentale

La plupart des expériences sont effectuées dans un four Edwards équipé d'une pompe à condensation d'huile, d'un baffle refroidi et d'une pompe à palettes. Accessoirement nous avons utilisé un four à chauffage extérieur. Les échantillons sont alors placés dans un tube de quartz raccordé à une pompe à condensation de mercure.

Nos éprouvettes sont constituées de plaquettes dont l'épaisseur est comprise entre 1,5 et 3 mm. Elles sont soigneusement polies jusqu'au papier 600, dégraissées au trichloréthylène et lavées à l'alcool. L'analyse complète des aciers étudiés sera donnée dans le chapitre V.

Une étude semblable a été faite par Olney et Smith [32] à peu près la même époque et tout à fait indépendamment de nous.

2/ Aciers dont la teneur en carbone est inférieure à 0,8 %

Après un recuit dans le domaine γ toute trace de polissage mécanique a disparu. La surface apparaît brillante; on peut y voir deux systèmes de joints de grains. Les premiers très nets et en creux représentent les grains d'austénite ; les seconds plus fins sont des joints de grains de ferrite formée à la surface (figure 2). Dans certains cas, on observe des figures géométriques en relief qui sont des macles de grande dimension qui s'étaient produites dans le domaine γ .

Olney et Smith [32] ont montré que la surface de l'échantillon n'était pas représentative de sa structure à cœur. Dans certains cas, elle peut paraître plus riche en carbure que l'échantillon dans son ensemble. Ils ont attribué ce fait à ce que la surface du métal jouerait le rôle d'une discontinuité physique comme le joint d'un grain austénitique où précipiterait la cémentite.

3/ Aciers dont la teneur en carbone dépasse 0,8 %

Comme pour les alliages précédents, les joints de grains austénitiques restent gravés à la surface du métal. Cette dernière joue le rôle d'une limite de grain et présente statistiquement des propriétés différentes de celles de l'ensemble de l'échantillon.

Pour ces aciers cependant, nous remarquons souvent des stries régulières (figure 7). Cet aspect n'est autre que le profil d'équilibre du métal lorsque les plans cristallographiques de moindre énergie ne sont pas parallèles à la surface de l'éprouvette [34] [35] et [36].

De plus, il se forme une couche superficielle sombre en relief. Ceci avait déjà été aperçu par certains expérimentateurs sans être précisé [37] [38]. Nous l'avons étudié plus en détails et avons pu compléter sur certains points [33] les travaux de Olney et Smith [32].

4/ Précipitation superficielle de graphite

a) Identification et structure

Par diffraction des électrons et des rayons X nous avons montré que ce précipité était du graphite.

Diffraction électronique : nous avons opéré par réflexion et en incidence rasante sur un échantillon massif.

Le tableau suivant précise nos résultats comparés à ceux de Hull pour le graphite [39]:

HULL

d	3.37	2.11	2.03	1.81	1.69	1.56	1.23	1.16	1.05	0.99	0.83	0.80	0.71	0.70	0.67	0.66	0.62	0.61
I	100	30	60	1	3	2	35	50	3	15	2	5	7	15	1	9	1	3

nos résultats

d	3.30	2.08	2.00	1.79		1.53	1.25	1.17	1.06	1.00	0.82		0.72	0.69				0.61
I	F	M	F	f		f	M	M	f	M	f		f	f				f

F : forte - M : moyenne - f : faible ; d représente les espacements interréticulaires mesurés en Å.

Les raies obtenues sont ponctuées, mettant en évidence une cristallisation grossière.

Diffraction des rayons X : tous nos échantillons ont été étudiés soit par la méthode de Debye et Sherrer, soit à l'aide d'un diffractomètre à compteur à montage focalisant de Brentano. La raie correspondant à la réflexion sur le plan cristallographique (0002) est la seule qui soit bien visible. Les autres se confondent avec les raies de diffraction du fer et de la cémentite ou disparaissent à cause d'une texture dont nous allons parler. Nous avons calculé la valeur de c dans la maille hexagonale du graphite en utilisant la réflexion d'ordre 2 sur le plan (0002). Nous avons obtenu : $c = 6,70 \text{ Å}$, résultat en bon accord avec les travaux de R. E. Franklin [40].

D'autre part, nous avons mis en évidence une texture de fibre de ce graphite. (La méthode expérimentale utilisée sera décrite au paragraphe III, 3°, deuxième partie). L'axe [0001] est orienté perpendiculairement à la surface du métal. La figure 14 représente la densité des normales au plan (0002) en fonction de leur inclinaison par rapport à la surface, (coupe suivant un grand cercle d'une figure de pôle de révolution). Olney et Smith avaient pensé à cette orientation sans en donner de preuve expérimentale.

D'un autre côté G. R. Speich [41] a retrouvé après nous, par diffraction des électrons, cette texture sur un acier très proche de l'eutectoïde. Ils ont aussi montré que le graphite précipite en majeure partie sur les cristaux de fer dont le plan (111) est parallèle à la surface de l'échantillon. Ils associent ces deux résultats et les expliquent par une épitaxie telle que $(111)_{Fe} // (0001)_C$ et $[110]_{Fe} // [\bar{2}110]_C$ sans avoir pu prouver cette dernière relation. Sans nier cette épitaxie, nous pensons qu'elle n'explique pas entièrement la texture de fibre du graphite car elle existe de façon aussi précise lorsque toute la surface du métal est recouverte de carbone (dans le cas d'un acier titrant 1,60 % C). Nous pensons plutôt, que la concordance entre l'épitaxie fer-graphite et la texture fibreuse du graphite sur les plans (111) du fer explique la précipitation préférentielle de carbone sur les cristaux de fer dont le plan (111) est parallèle à la surface.

b) Observations micrographiques

La formation de cette couche superficielle est directement fonction de la teneur en carbone de l'acier étudié. Après un maintien de deux heures à 950° suivi d'un refroidissement à 200°/h, un échantillon titrant moins de 0,8 % de carbone ne présente aucune trace de graphite en surface (figure 2). Lorsque le pourcentage de carbone atteint 0,8 % nous commençons à voir apparaître quelques rares taches localisées aux joints de grains (figures 3 et 7). Pour 0,98 % la couche recouvre environ les trois quarts de la surface (figure 4). A partir de 1,15 % commencent à apparaître de gros cristaux (figure 5) qui vers 1,5 % occupent l'échantillon tout en entier (figure 6).

Ce carbone semble provenir de l'intérieur du métal. Il commence à se manifester par une teinte plus sombre de la surface du grain et continue ensuite à croître en une concrétion en relief (figure 8). L'épaisseur de la couche appréciée au microscope, est de l'ordre de 1 à 4 μ .

Si la vitesse de refroidissement est plus rapide, environ 40°/mn, la couche de carbone se présente sous forme de ponctuations (figures 9 et 10).

Sa croissance se fait, le plus souvent, à partir des joints de grains austénitiques et en forme de dendrites (figure 11). Parfois un défaut cristallin ou une inclusion au centre du grain peut servir de germe.

Ce phénomène semble lié à l'orientation cristalline du métal sous-jacent. Certains grains qui ont une orientation favorable sont entièrement recouverts, alors que leurs voisins restent intacts (figure 12). Ceci est confirmé par l'aspect d'un cristal et des macles qui le traversent (figures 13 et 9).

c) Cycles thermiques

Plusieurs essais ont été effectués en modifiant la durée du maintien à haute température de vingt minutes à six heures. Nous n'avons relevé aucune modification appréciable.

Nous avons déjà signalé que la vitesse de refroidissement influait sur l'aspect de la précipitation du graphite. Olney et Smith [32] n'ont pas trouvé de trace de carbone superficiel après trempe sous vide dans le mercure.

Par contre la température atteinte avant le refroidissement est un facteur important. Pour un acier et une vitesse de refroidissement donnés (20°/mn), nous avons déterminé un intervalle de température à l'extérieur duquel le graphite ne précipite pas. Nous avons tracé expérimentalement l'allure générale du domaine température-concentration en carbone où se produit le phénomène (figure 15). Après avoir formé la couche de graphite sur un acier de 0,98 % de carbone vers 950°, nous l'avons observée au microscope et identifiée par diffraction des rayons X. Un chauffage à 1 150° suivi d'un refroidissement de 20°/mn fait disparaître le carbone précédemment formé.

d) Rôle de l'atmosphère

La pression résiduelle d'air doit être inférieure à 10^{-2} mm de mercure pour que la graphitisation superficielle se produise. Aux environs de 5.10^{-3} mm de mercure le phénomène est déjà très atténué. Olney et Smith [32] ont montré qu'il n'était pas limité par une atmosphère d'argon pur.

Lorsque la pression partielle d'oxygène atteint une certaine limite, le phénomène est arrêté par le film d'oxyde se formant à la surface du métal. En effet nous avons poli une seule face d'une plaquette recouverte de graphite lors d'une expérience précédente; après un recuit à 950° sous une pression résiduelle d'air de 5.10^{-1} mm de mercure, la face polie était totalement dépourvue de carbone alors que nous avons retrouvé le graphite de l'autre côté. Ceci prouve, d'une part que le carbone n'est pas brûlé lors du traitement, d'autre part que la mince pellicule d'oxyde formée (inférieure à 1 micron) arrête le phénomène. Cet oxyde, à cause de sa faible épaisseur, ne peut en aucune façon masquer la présence de carbone éventuel lors d'une identification par diffraction des rayons X.

Figure 2 - Acier n°1 - 0,1 % C.
| 2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg
| refroidissement $200^{\circ}/h$.

On distingue deux systèmes de joints de grains. Pas de dépôt de graphite visible. $\times 550$

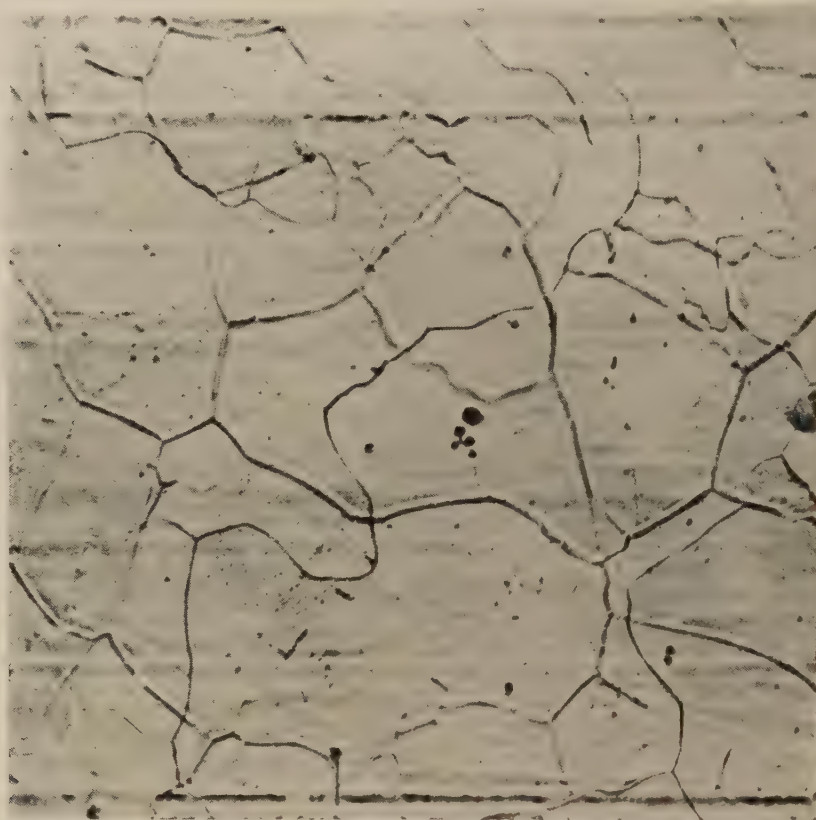
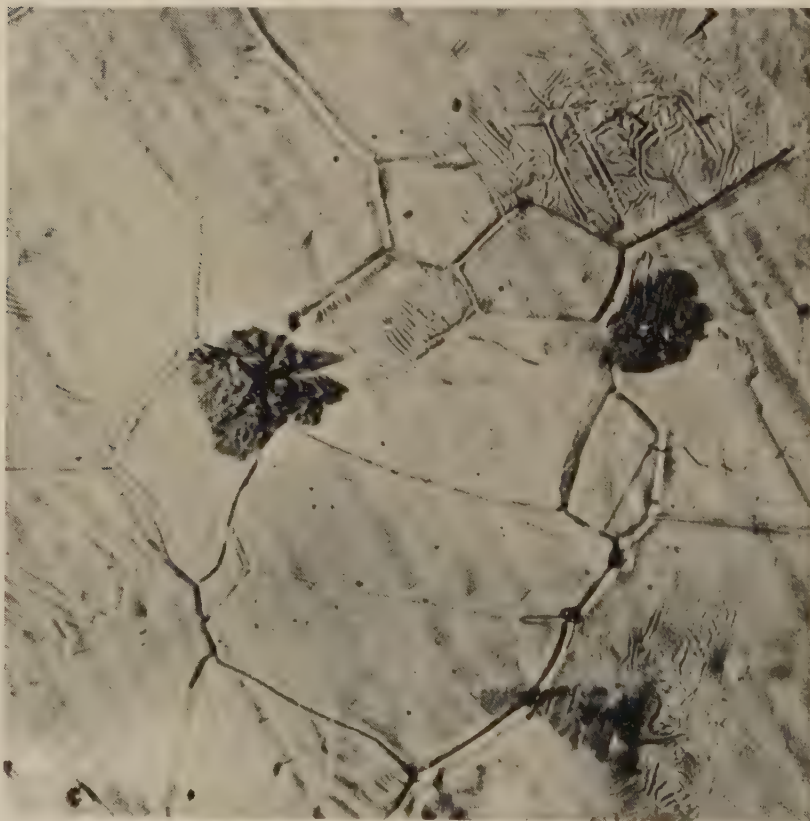


Figure 3 - Acier n°10 - 0,8 % C.
| 2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg
| refroidissement $200^{\circ}/h$.

Apparition de rares précipités de graphite. $\times 550$



Précipitation superficielle de graphite au cours du recuit sous pression réduite des aciers au carbone.
Influence de la teneur en carbone. 1ère partie III-4°-b.

Figure 4 - Acier n°3 - 0,98 % C.

2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg
refroidissement $200^{\circ}/h$.

Précipitation de carbone déjà importante. × 550



Figure 5 - Acier n°11 - 1,16 % C.

2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg
refroidissement $200^{\circ}/h$.

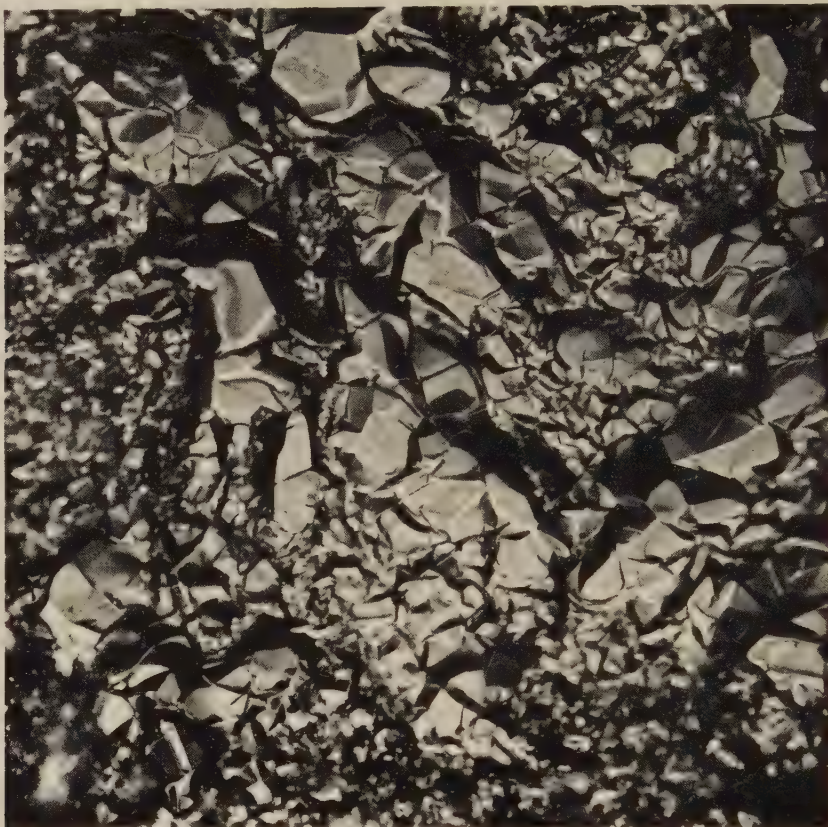
Apparition de gros cristaux de graphite. La surface du métal est presque entièrement recouverte. × 550



Figure 6 - Acier n°12 - 1,5 % C.

2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg
refroidissement $200^{\circ}/h$.

La surface est totalement recouverte de graphite en gros cristaux.
× 550



e) Vaporisation du fer

Nous avons pensé à l'origine que l'évaporation du fer, qui n'est pas négligeable à ces pressions et à ces températures, pouvait être un facteur important. Cette hypothèse aurait en effet expliqué l'influence de la surface libre du métal, de l'orientation cristalline et de la pression.

Pour arrêter cette vaporisation, nous avons fait sceller sous vide par bombardement électronique, un "container" d'acier dans lequel étaient placés nos échantillons. Dans ce volume clos de faibles dimensions, la masse de fer évaporé est très petite (de l'ordre de $0,2 \cdot 10^{-9}$ grammes) et à répartir entre l'enveloppe et les échantillons. L'ensemble a été placé dans une zone de température homogène de $1\ 000^{\circ}$. Dans ces conditions, nous avons observé une précipitation de graphite du même ordre que lors des expériences précédentes. Il est donc certain que cette évaporation du fer ne joue pas un rôle important.

Remarque - Les mêmes expériences ont été faites dans d'autres fours et en particulier dans un appareil équipé d'une pompe secondaire à vapeur de mercure. Le phénomène n'a pas sensiblement changé. Cette expérience élimine l'action possible d'éléments étrangers ayant contaminé le four au cours d'essais précédents ou même l'action de vapeurs d'huile venant de la pompe à diffusion d'huile.

f) Interprétation

Compte tenu de ces remarques, comme Olney et Smith, nous pensons que lors du refroidissement la surface du métal obéit au diagramme d'équilibre stable fer-carbone et le cœur de l'échantillon principalement au diagramme d'équilibre métastable fer-cémentite.

La graphitisation est un phénomène qui se produit avec une augmentation de volume importante. Ceci explique qu'elle ait lieu de préférence à la surface où le volume peut croître librement. Nous avons constaté que le graphite se formait en relief. D'autre part une couche épitaxiale d'oxyde empêche le phénomène. La texture cristalline mise en évidence pour le graphite formé

Figure 7 - Acier n°10 - 0,80 % C.

2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg
refroidissement 200°/h.

Apparition de précipités de graphite aux joints des grains.

La surface du métal est régulièrement striée. $\times 1\ 800$

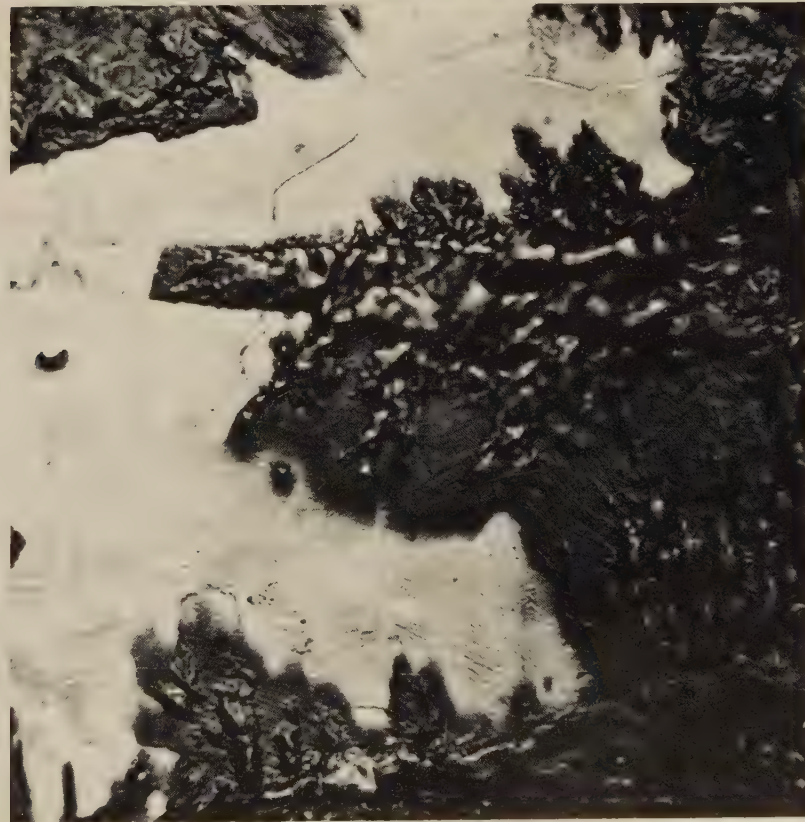


Figure 8 - Acier n°3 - 0,98 % C.

950° pendant deux heures.
 $5 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg
refroidissement 200°/h.

Formation du graphite. $\times 1\ 800$

Figure 9 - Acier n°4 - 0,98 % C.

2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg
refroidissement $40^{\circ}/\text{mn}$.

Pour les grandes vitesses de refroidissement le dépôt de graphite apparaît ponctué.

Le rôle des macles est très visible. x 550



Figure 10.

x 1 800



Figure 11 - Acier n°3 - 0,98 % C.

2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg
refroidissement $200^{\circ}/h$.

Influence des limites de grains.
 $\times 1\ 800$

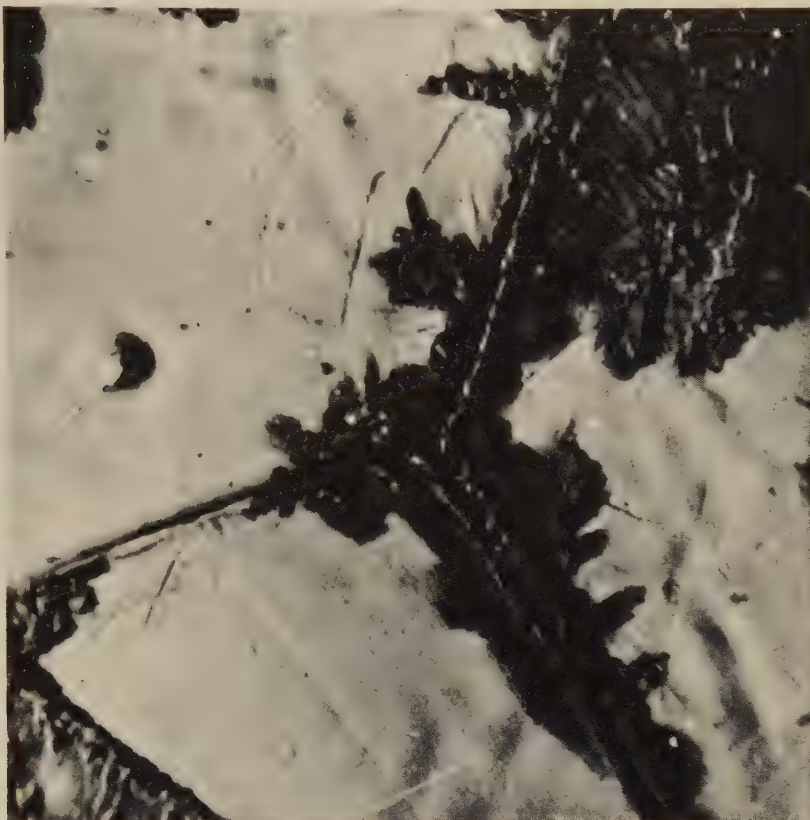


Figure 12 - Acier n°3 - 0,98 % C.

2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg
refroidissement $200^{\circ}/h$.

Influence de l'orientation cristalline.
 $\times 1\ 800$

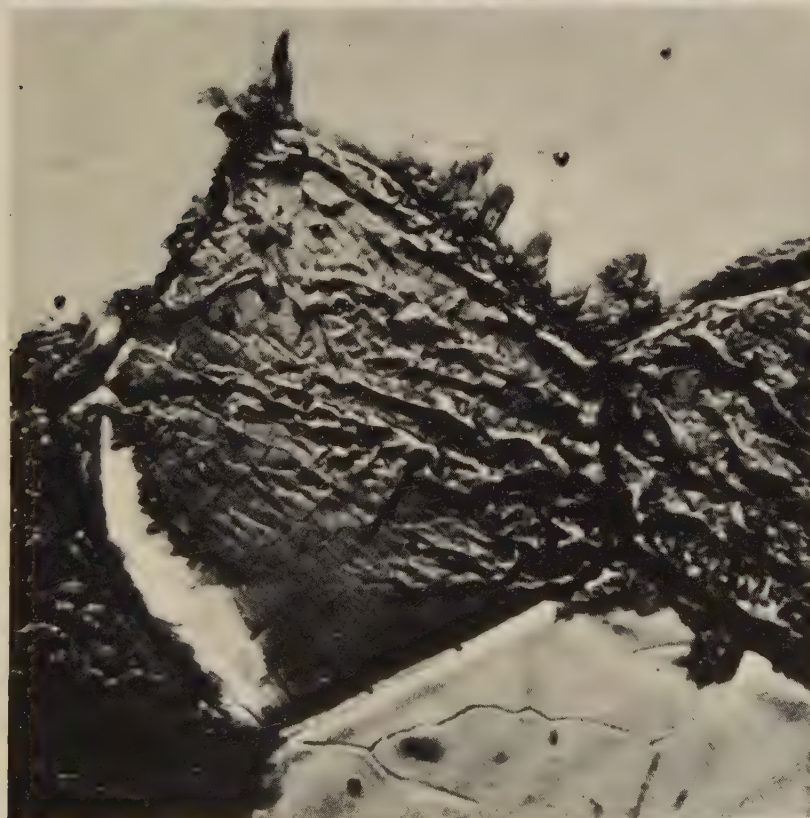


Figure 13 - Acier n°3 - 0,98 % C.

2 heures à 950° - $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg
refroidissement $200^{\circ}/h$.

$\times 1\ 800$



confirme cette hypothèse, la croissance la plus importante se faisant perpendiculairement à la surface du métal.

De plus, la surface du métal et plus encore les joints de grains sont des lieux de prédilection pour les impuretés ou les défauts cristallins. Il est probable que ces imperfections facilitent le retour vers l'état stable fer-graphite.

L'aspect ponctué obtenu si le refroidissement est assez rapide (figures 9 et 10) montre nettement que la précipitation de graphite se produit à partir de centres de germination. Si nous atteignons des températures assez élevées pour solubiliser les impuretés, ces centres de germinations sont rares à la surface et nous n'observons plus de carbone. Ceci explique la figure 15.

5/ Conclusions

Ces résultats montrent que des recuits dans le domaine austénitique sont très dangereux pour notre étude d'oxydation. En effet, après de tels traitements, la surface des échantillons a des propriétés bien particulières et elle n'est pas représentative de l'ensemble du métal.

Nous allons expliquer, au cours du chapitre suivant, comment nous avons résolu cette difficulté.

IV - PREPARATION DES ECHANTILLONS

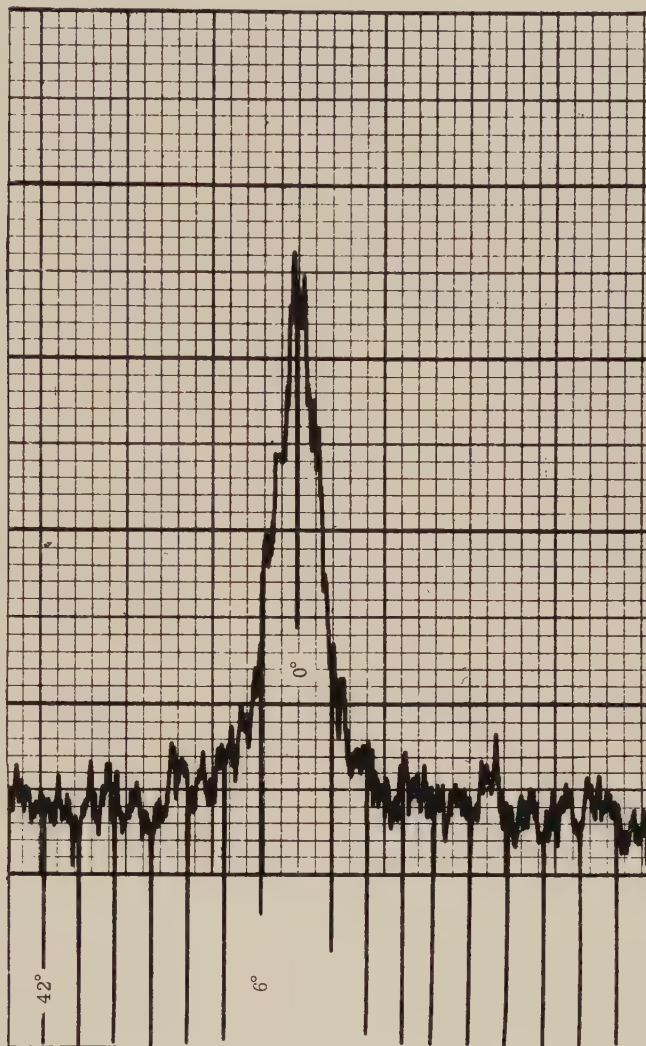
1/ Buts à atteindre

Il est admis par tous que la structure et l'état de surface du métal étudié joue un rôle important sur l'oxydation. Nous avons donc essayé de définir une préparation rigoureuse de nos éprouvettes pour répondre principalement aux objectifs suivants :

a) Il est nécessaire d'utiliser des matériaux homogènes se trouvant dans leur état stable à la température d'oxydation. Sinon une transformation plus ou moins rapide et incontrôlable se

Figure 14 - Texture du graphite.

Intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle du plan (0001) avec la surface de l'échantillon.



produirait lors de l'essai de corrosion qui constitue, en fait, un recuit de longue durée. Ceci, sans aucun doute, introduirait des anomalies ou des irrégularités dans les cinétiques de réaction, soit à cause du comportement différent des divers éléments constituant l'alliage, soit à cause du changement de volume dû à la transformation. Cette variation de volume peut en effet produire dans la couche d'oxyde des contraintes supplémentaires et des fentes [42].

b) Il est bien connu que la vitesse d'oxydation des métaux varie suivant l'orientation du cristal par rapport à l'interface métal-gaz [43] [24] [44] [45]. Pour obtenir un résultat statistiquement valable sur des échantillons polycristallins, il est indispensable d'opérer sur des éprouvettes à grains fins et désorientés. Il faut éviter aussi dans la limite du possible les structures en bandes couramment obtenues sur des métaux laminés.

c) Les contraintes internes (thermiques ou d'usinage) sont à éliminer car elles peuvent introduire des erreurs importantes.

d) Gulbransen [47] entre autres [44] a montré que les gaz occlus dans le métal pouvaient influencer sur l'oxydation ultérieure.

e) La surface des échantillons doit être dépourvue d'oxydes, d'impuretés ou de métal écroui, qui par leur présence modifieraient sans aucun doute la vitesse de réaction, tout spécialement au début de l'expérience.

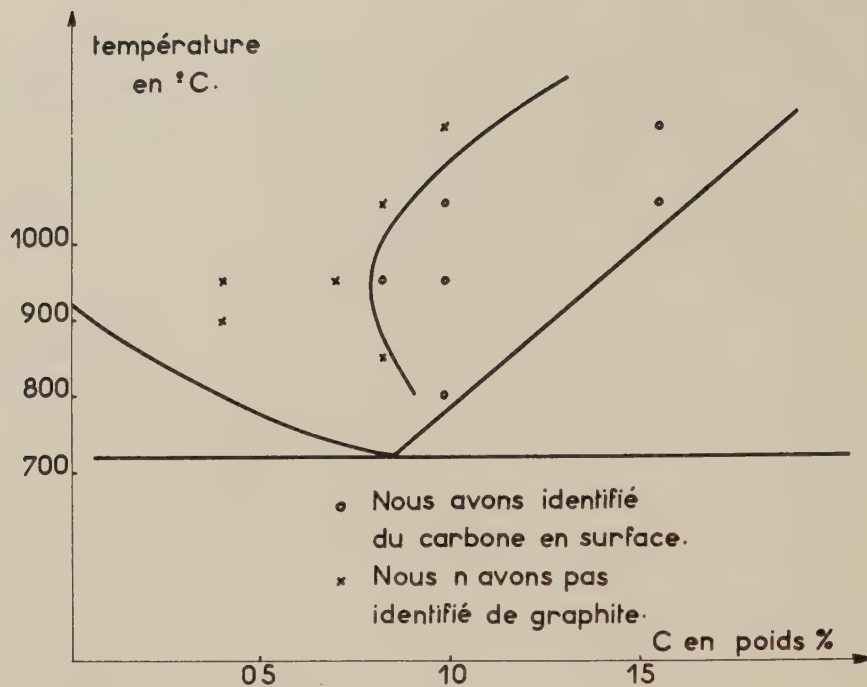


Figure 15

f) Les faces des éprouvettes doivent être représentatives de leur structure à cœur.

g) Nous voulons comparer le comportement de différents alliages. Il est donc nécessaire que les traitements utilisés et les états de surface obtenus soient comparables pour tous les cas. En plus, ils doivent être reproductibles au cours du temps.

2/ Choix d'un état de surface

Suivant les expérimentateurs, et surtout les buts des expériences, de nombreux états de surface ont été utilisés depuis les métaux bruts d'usinage jusqu'aux échantillons polis électrolytiquement.

En ce qui nous concerne, voulant définir un état de surface répondant à des conditions sévères de propreté et de reproductibilité, nous avons hésité entre deux solutions : soit un polissage mécanique, soit un polissage électrolytique.

Après de nombreux essais et malgré ses avantages, en particulier dissolution de toute couche écrouie, nous avons éliminé le traitement électrolytique. Nous nous sommes aperçu que les résultats étaient variables en fonction de paramètres difficiles à contrôler et à définir (âge du bain, gradient thermique dans la solution, etc.). Les conséquences en sont une mauvaise reproductibilité à long terme et même, pratiquement, l'impossibilité de comparer les résultats des différents auteurs. Surtout, les états de surface que l'on obtient par cette méthode ne sont pas les mêmes pour nos différents aciers, et ceci introduirait un paramètre supplémentaire lors de la comparaison du comportement de ces alliages.

3/ Préparation des échantillons

Etudiant des aciers, nous ne pouvions envisager des traitements sous atmosphère d'hydrogène, méthode utilisée par de nombreux auteurs dans le cas des métaux purs. Nous avons donc été conduits à employer des traitements sous vide.

Nous partons de plaquettes mesurant 40 × 15 × 1,5 mm découpées dans des tôles laminées à chaud.

Un premier recuit à 950°, sous une pression résiduelle inférieure à 5.10^{-5} mm de mercure, pendant deux heures est suivi d'un refroidissement à une vitesse de 200°/h. Nous avons vérifié par dilatométrie qu'un tel traitement élimine toute structure hors d'équilibre. Dans le seul cas de l'acier à 13 % de chrome, nous refroidissons à 100°/h pour éviter une transformation martensitique. Un tel traitement n'est pas satisfaisant à lui seul; comme nous l'avons dit au chapitre précédent (première partie - chapitre III - 5°), il se produit lors du recuit des aciers dans le domaine austénitique, des phénomènes de surface qui risquent de perturber la cinétique d'oxydation ultérieure (surface non représentative de l'ensemble du métal, précipitation de graphite).

Nos plaquettes sont alors rectifiées, polies mécaniquement sous l'eau jusqu'au papier 600, lavées au trichloréthylène et à l'alcool.

Après avoir été soigneusement mesurées, elles subissent un deuxième recuit à 670°, sous pression réduite (inférieure à 5.10^{-5} mm de mercure), pendant deux heures; elles sont alors refroidies lentement (200°/h). Grâce à ce deuxième traitement nous recristallisons la couche superficielle écrouie lors de l'usinage et nous supprimons les contraintes internes, sans introduire de phénomène perturbateur puisque nous restons dans le domaine ferritique.

4/ Conclusion

Comme Gulbransen [30] entre autres [14] [15], nous avons choisi un état de surface défini par un polissage mécanique au papier très fin.

A la suite des différents traitements que nous venons de préciser nous avons donc obtenu un métal dans son état stable, à grains fins et désorientés, sans contrainte résiduelle ni gaz occlus. Sa surface dépourvue d'oxydes, d'impuretés ou de couche écrouie est bien représentative de l'ensemble.

Cependant, dans le cas des aciers à bas carbone en particulier, nous n'avons pas pu supprimer totalement la structure de bandes formée au laminage. Yajima et Furusawa [46] pensent qu'elle ne joue pas un très grand rôle.

De toutes façons, comme nous le préciserons dans la deuxième partie, une telle préparation nous a permis d'obtenir une reproductibilité satisfaisante pour nos expériences.

Précisons enfin que, dans le cas du fer très pur, fer IRSID, nous n'avons pu, par aucune méthode, obtenir de grains suffisamment fins. Nous reverrons plus loin ce problème particulier.

V - MATERIAUX UTILISES

1/ Métaux

Nous voulons mettre en évidence le rôle de certains éléments d'addition sur les cinétiques d'oxydation des aciers par l'anhydride carbonique. Pour ce faire, nous avons utilisé une gamme d'alliages qui ont été choisis en ajoutant à un acier à bas carbone, du chrome, de l'aluminium, du cuivre et du carbone en quantités croissantes. D'une part pour déterminer le rôle de toutes les impuretés contenues dans les aciers et d'autre part pour essayer d'obtenir des résultats plus généraux, nous avons été amenés à utiliser du fer de plus ou moins grande pureté.

Le tableau I précise les analyses de ces différents matériaux. Remarquons que les trois derniers alliages n'ont été utilisés qu'accessoirement lors de l'étude de la précipitation superficielle de graphite au cours de recuits sous vide (chapitre III, 4°, première partie).

2/ Gaz

L'anhydride carbonique employé est un gaz dit "qualité soudure" pour sa faible teneur en eau. Ses principales impuretés sont les suivantes : oxygène : 100 ppm - azote : 200 ppm - eau : traces; les autres se trouvent à l'état de quantités indosables.

Accessoirement, nous avons utilisé de l'argon titrant plus de 99,995 % A.

VI - ETUDE DES OXYDES A LA TEMPERATURE AMBIANTE

1/ Refroidissement des échantillons

Les éprouvettes ayant été oxydées dans notre thermobalance, nous voulons obtenir qu'après refroidissement, les oxydes formés soient dans un état aussi voisin que possible de celui dans lequel ils se trouvaient à chaud en fin d'expérience.

Nous avons été conduits à les refroidir rapidement, ce que nous faisons en enlevant le four. De cette façon, nos plaquettes sont amenées en moins de 15 minutes à 100°, température à laquelle il ne peut plus y avoir de modification très importante.

En plus, pour éviter une oxydation notable à une température inférieure à celle de l'expérience, le refroidissement est effectué sous une pression inférieure à 5.10^{-1} mm de mercure. Sinon il pourrait y avoir formation d'un nouvel oxyde [48] par réoxydation de la magnétite.

Une fois à la température ambiante, les oxydes formés font l'objet de deux études parallèles.

2/ Etude cristallographique

La nature, la texture et plus généralement l'état cristallin des oxydes ont été étudiés par diffraction des rayons X. Nous avons utilisé des méthodes et des montages classiques adaptés soit à des chambres photographiques, soit à un goniomètre à compteur. Ces travaux ont généralement été effectués par réflexion sur les échantillons massifs. Dans certains cas, nous avons eu à séparer les oxydes de leur support métallique ce que nous avons fait mécaniquement.

Quelquefois il a été utile de réaliser des diffractions électroniques; ces expériences ont toujours été faites par réflexion sous une incidence faible.

3/ Etude micrographique

Après avoir noté l'aspect macrographique des échantillons au sortir de la thermobalance, nous avons systématiquement observé au microscope la surface externe des oxydes.

D'autre part et tout spécialement dans le cas des expériences effectuées à 615° nous avons étudié des coupes de ces couches d'oxydes. Elles ont été réalisées après un enrobage classique dans la bakélite. Nous n'avons jamais remarqué de détérioration des couches par ce procédé qui s'est révélé satisfaisant même dans le cas d'oxydes fissurés. Ensuite nous procédons à un polissage très soigneux terminé à la pâte de diamant puis à l'alumine très fine sur un drap de soie naturelle.

VII - CONCLUSIONS

En résumé, nos oxydations par l'anhydride carbonique sont réalisées en volume clos pour des températures comprises entre 400 et 650° et des pressions entre 1 et 25 kg/cm². Le volume total de gaz introduit dans l'appareil est de 2 000 cm³ environ.

Nous pensons avoir obtenu une série intéressante de résultats à l'aide de trois techniques expérimentales mises en œuvre :

- étude des cinétiques
- étude cristallographique
- étude micrographique.

Cependant nous n'ignorons pas que d'autres méthodes expérimentales sont indispensables pour avoir une vue complète du phénomène. En particulier, il serait extrêmement utile de suivre au cours de l'oxydation la composition de la phase gazeuse et tout spécialement aux abords de l'échantillon.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Sauf mention spéciale, tous les résultats décrits au cours de cette deuxième partie concernent des essais effectués dans la thermobalance. Nous disposions accessoirement d'un autoclave; cependant, pour des raisons que nous exposerons plus loin, au paragraphe I, A, 3° d, nous nous sommes limités à une étude systématique des expériences réalisées dans la thermobalance.

Cet exposé sera divisé en trois parties correspondantes aux techniques expérimentales mises en œuvre : étude des cinétiques d'oxydation, étude micrographique, étude radiocristallographique.

I - CINÉTIQUES D'OXYDATION

A - TEMPERATURES INFÉRIEURES À 570°

1/ Reproductibilité des expériences

Le premier problème à résoudre, et en fait le plus difficile, est de déterminer un mode opératoire permettant d'obtenir des cinétiques d'oxydation reproductibles.

Nous avons défini (première partie paragraphe IV, 3°) une préparation très rigoureuse de nos échantillons.

La mise en température est un autre facteur très important. De nombreux expérimentateurs [49] procèdent brutalement en amenant rapidement sur l'échantillon un four déjà chaud. Cette méthode semblerait effectivement être celle qui se rapproche le plus de l'essai isotherme que nous recherchons. Cependant elle doit donner lieu, spécialement sous forte pression, à un régime transitoire de température et de pression extrêmement perturbé. C'est probablement pour cette raison que nous avons constaté dans ce cas une reproductibilité nettement moins satisfaisante. Nous avons donc été conduits à contrôler les montées en température et avons adopté un cycle de 600°/h pour tous nos essais. Pour cette raison, durant la première heure environ, nos expériences ne s'effectuent pas à température constante et nous négligeons cette première partie des courbes d'augmentation de masse.

D'autre part, les premiers instants de la réaction sont caractérisés par des phénomènes de germination [50] sans doute très variables. Sans nier l'intérêt de ce premier stade de l'oxydation, nous n'étudierons ici que l'augmentation de masse à partir d'une même épaisseur d'oxyde pour chaque essai. Pour ce faire, nous reportons chacune des séries de courbes à une origine constante non nulle, si c'est nécessaire, par une translation parallèle à l'axe des temps. Remarquons que cette opération ne change absolument pas la forme des courbes, alors que seule cette forme est intéressante au point de vue quantitatif.

Compte tenu de ces précautions, la dispersion de nos expériences est inférieure à 5 % (sauf dans le cas du fer IRSID très pur). Plusieurs essais effectués dans les mêmes conditions prouvent ce résultat : courbes 1 et 3 de la figure 18, courbe 2 de la figure 20, courbe 4 de la figure 21 et courbe 3 de la figure 22.

En ce qui concerne le fer IRSID, nous n'avons pu obtenir un métal à grains suffisamment fins pour que, sur un échantillon de dimension réduite, l'influence de l'orientation cristalline sur la vitesse de corrosion soit statistiquement compensée. Ce fait est évidemment dû à la grande pureté de ce métal. La reproductibilité des résultats est alors mauvaise et nous nous sommes limités dans ce cas à une étude qualitative.

2/ Etude des courbes d'oxydation

Dans tous les cas, les courbes enregistrées sont transformées pour donner l'augmentation de masse par unité de surface $\left(\frac{\Delta P}{S}\right)$ en mg/cm^2 en fonction du temps exprimé en heures.

Pour toutes les expériences réalisées à des températures inférieures à 570° , nous avons enregistré des courbes à allure parabolique. Il faut trouver un moyen d'abord de vérifier que nous avons réellement des courbes assimilables à des paraboles et ensuite de déterminer leurs paramètres caractéristiques. Comme nous le verrons plus loin (paragraphe suivant), le sommet de ces paraboles est décalé par rapport à l'origine d'une quantité que nous ne connaissons pas au départ. Pour cette raison, les méthodes les plus connues, méthode analytique ou représentation graphique $\left(\frac{\Delta P}{S}\right)^2 = f(t)$, sont inutilisables ou exigent des extrapolations longues et imprécises. Le seul mode opératoire simple a été signalé par Belin [51] [52]. Il utilise une propriété caractéristique de la parabole que nous rappelons rapidement :

Toute parabole ayant son axe parallèle aux abscisses est de la forme :

$$(y - y_0)^2 = K_1(t - t_0)$$

Soient (y_1, t_1) et $(y_1 + a, t_1 + \Delta t)$ deux points de cette courbe dont les ordonnées sont en progression arithmétique de raison a :

$$y_1^2 - 2y_0y_1 + y_0^2 = K_1(t_1 - t_0)$$

$$y_1^2 + a^2 + 2ay_1 - 2y_0y_1 - 2y_0a + y_0^2 = K_1(t_1 + \Delta t - t_0)$$

$$\text{D'où :} \quad 2ay_1 = K_1\Delta t + 2y_0a - a^2 \quad (1)$$

Donc si nous portons sur un graphique y_1 (ici $\frac{\Delta P}{S}$), pour une série d'ordonnées en progression arithmétique, en fonction de Δt nous devons obtenir une droite dont la pente est proportionnelle à K_1 .

Remarquons que la translation horizontale que nous aurions pu faire subir à certaines courbes, comme signalé au paragraphe précédent, ne change rien à leurs transformées par cette méthode. En effet le terme t_0 disparaît dans l'équation (1).

3/ Forme des courbes d'oxydation

Les figures 16 à 23 représentent les courbes d'augmentation de masse enregistrées à des températures inférieures à 570° . A deux exceptions près, concernant les aciers chargés en chrome et en aluminium (problème sur lequel nous reviendrons plus tard), elles sont parfaitement continues. Il n'y a jamais de réaccélération de l'oxydation ou autre anomalie. A chacune d'elles, nous avons fait subir la transformation décrite au paragraphe précédent. Les graphiques obtenus sont toujours semblables à ceux de la figure 24 représentant, à titre d'exemple, le cas du fer IMPHY oxydé à 525° .

Il y a d'abord un régime transitoire d'oxydation rapide durant une ou deux heures; il est dû, en grande partie, à la période de mise en température de l'appareil. D'autre part, le début de la réaction est, comme nous l'avons déjà signalé, caractérisé par des phénomènes de germination incontrôlables et peu reproductibles. Nous ne nous occuperons que de la phase ultérieure.

Ensuite, il s'établit un régime d'oxydation permanente qui, après la transformation indiquée, est représenté par une droite inclinée ayant une ordonnée à l'origine positive. Dans ces conditions, cette partie des courbes expérimentales peut être assimilée à un arc de parabole dont l'équation serait de la forme :

$$\left[\frac{\Delta P}{S} - \left(\frac{\Delta P}{S} \right)_0 \right]^2 = K_1(t - t_0)$$

En premier lieu, la loi d'oxydation permanente étant parabolique, le phénomène régulateur de la réaction est la diffusion au travers de l'oxyde formé. La pente des droites telles que celles de la figure 24 est proportionnelle au coefficient K_1 caractéristique de la vitesse de corrosion. Ce coefficient est proportionnel au coefficient de diffusion à travers l'oxyde. C'est en fait le paramètre le plus important de ces cinétiques.

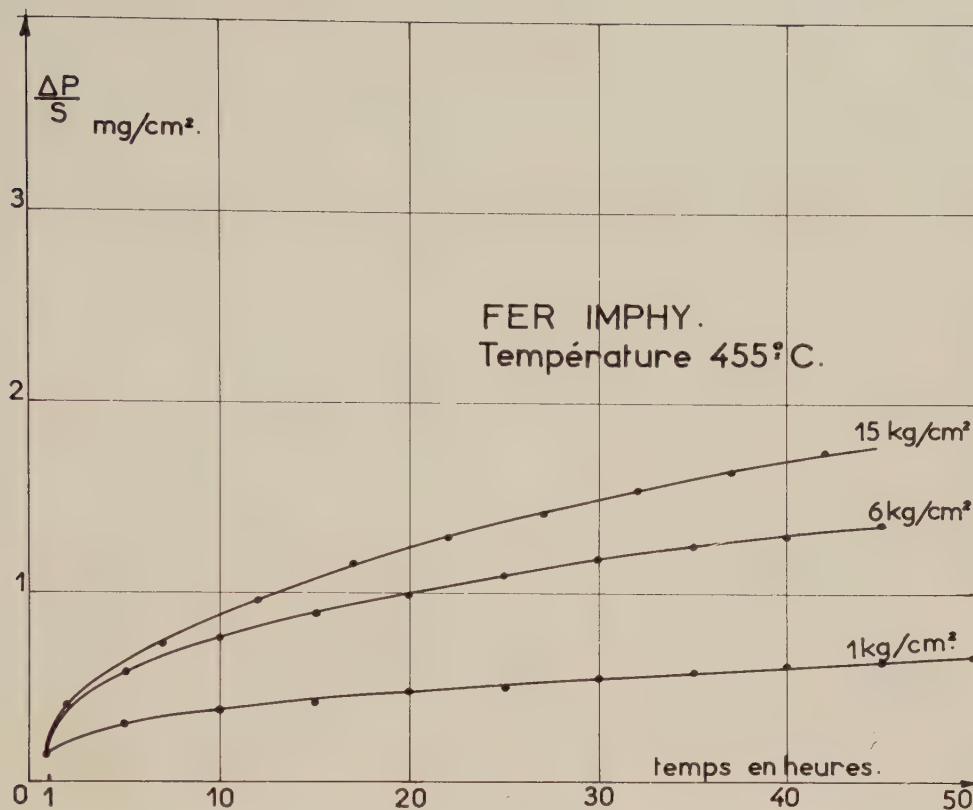


Figure 16

Une remarque s'impose cependant; le régime parabolique "mixte" le plus général, tenant compte des vitesses de réaction à l'interface métal-oxyde et à l'interface oxyde-gaz, est de la forme :

$$\left(\frac{\Delta P}{S}\right)^2 + 2k_2\left(\frac{\Delta P}{S}\right) = K_1(t - t_0)$$

avec k_2 positif.

Une telle courbe correspondrait, après la transformation utilisée, à une droite dont l'ordonnée à l'origine b serait négative (soit à une parabole dont l'ordonnée du sommet serait négative). Nous obtenons, au contraire, dans tous les cas des droites telles que b est positif. Ce comportement anormal à première vue a déjà été rencontré par d'autres expérimentateurs dans le cas d'oxydations par l'air ou l'oxygène [52].

Physiquement, il correspond à l'augmentation de masse parasite d'un corps non protecteur n'ayant aucun rôle actif dans la diffusion entre le gaz et le métal. Ce corps peut être le gaz adsorbé sur ou dans l'oxyde ou le métal. Un dépôt secondaire très perméable à cette diffusion aurait aussi le même effet. Nous pensons ici au dépôt de carbone amorphe dont nous parlerons plus loin (paragraphe II, A, 3°, deuxième partie). Enfin, il peut s'agir d'irrégularités sur la couche d'oxyde elle-même; une proéminence joue en effet le rôle d'augmentation de masse parasite.

Remarquons cependant pour terminer que, en tout état de cause, c'est un phénomène secondaire; il ne change absolument rien à la valeur du coefficient K_1 qui est, sans aucun doute, le paramètre le plus important.

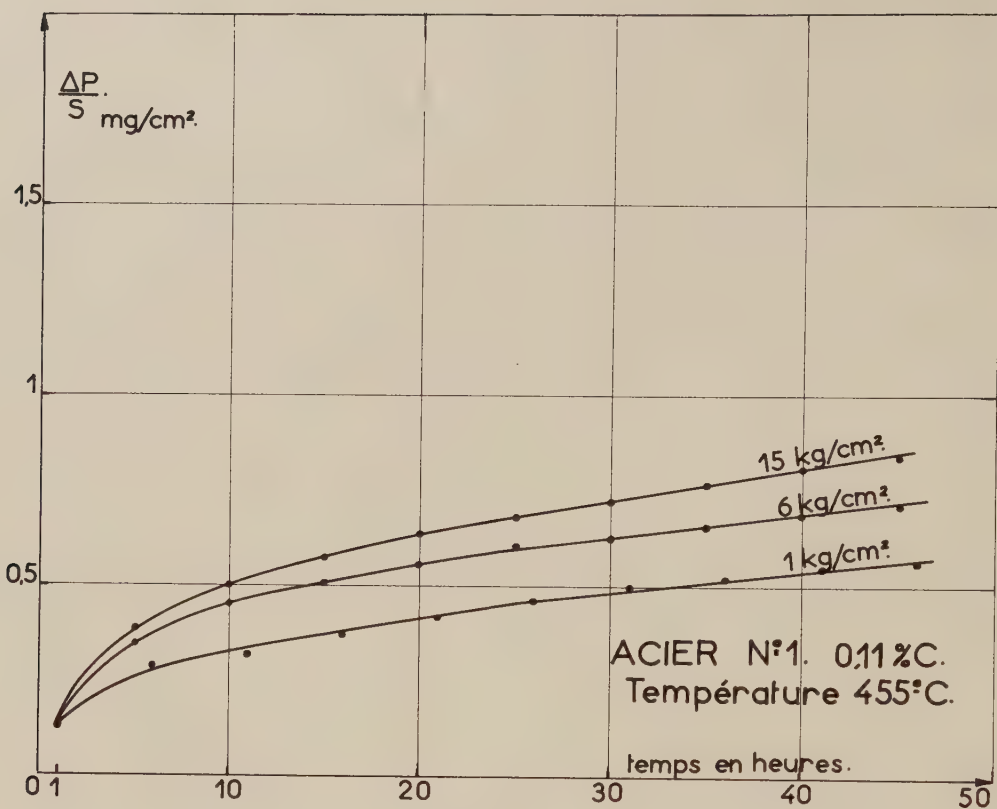


Figure 17

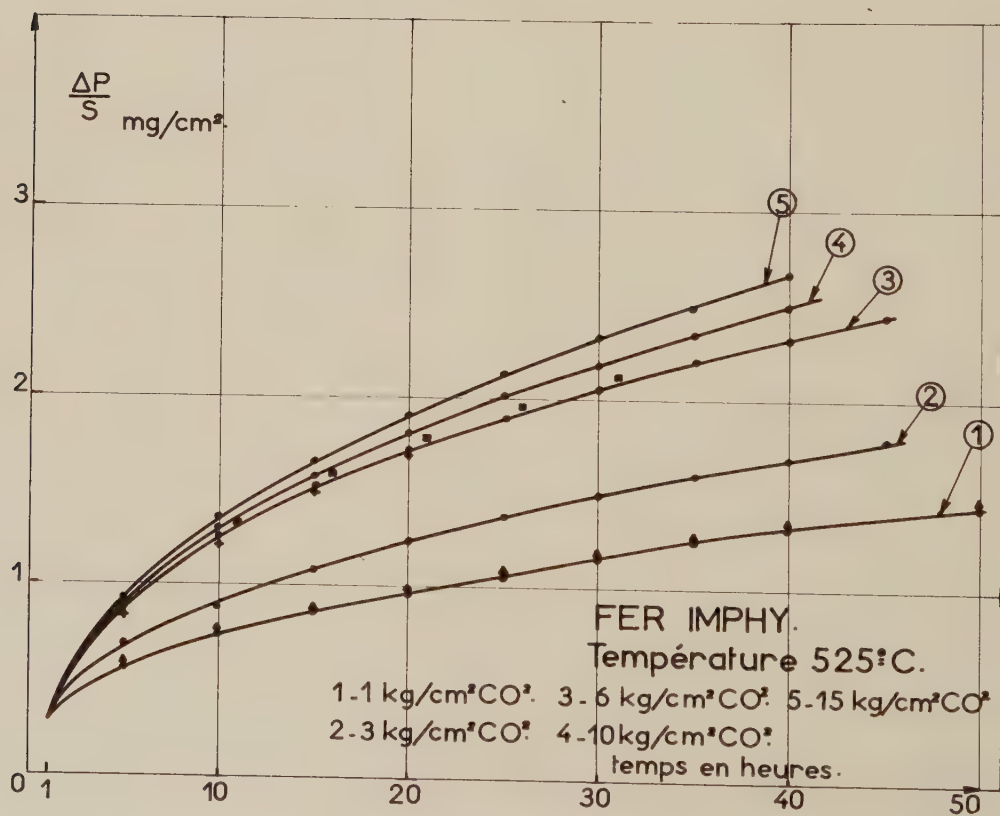


Figure 18

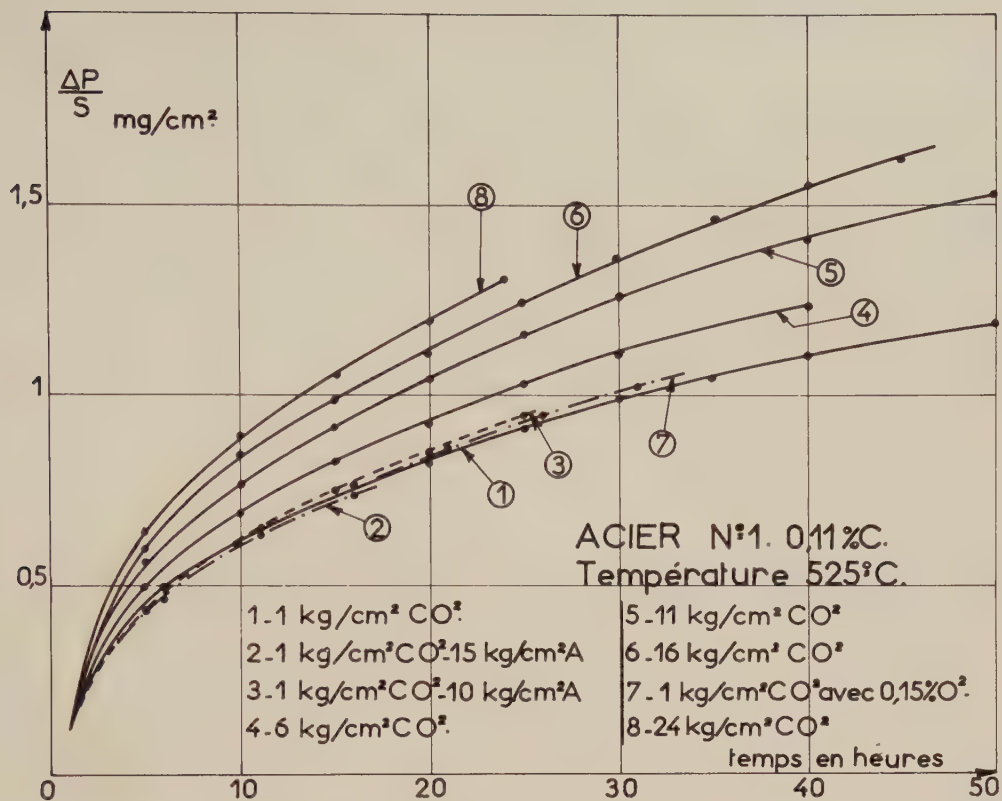


Figure 19

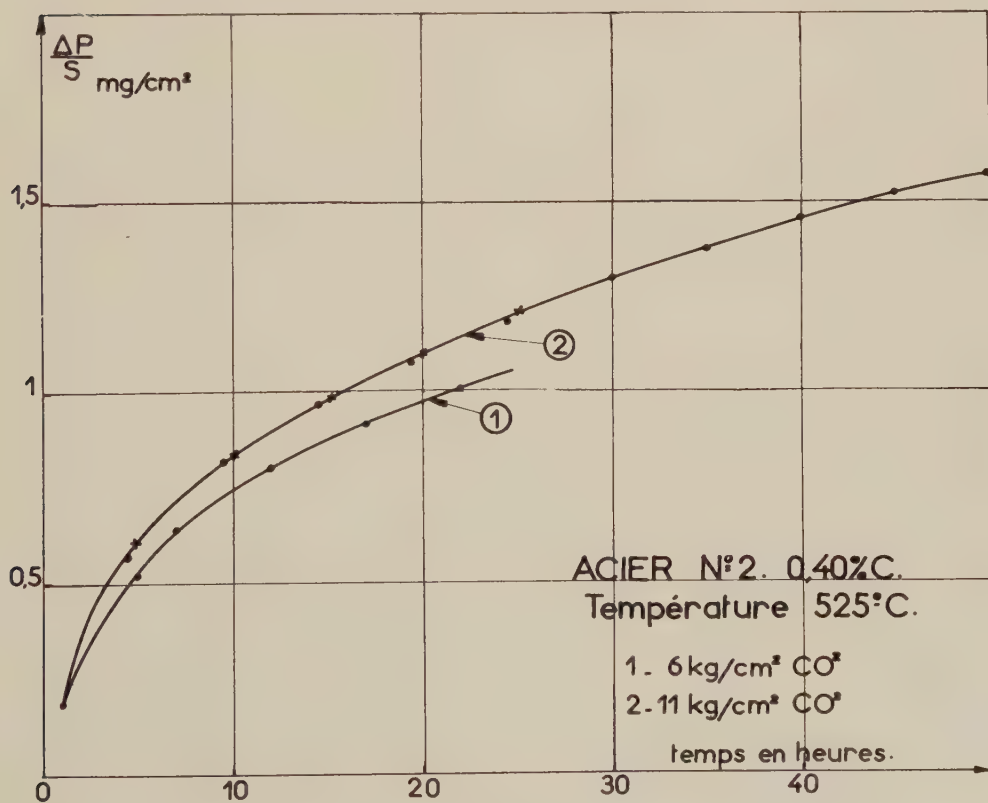


Figure 20

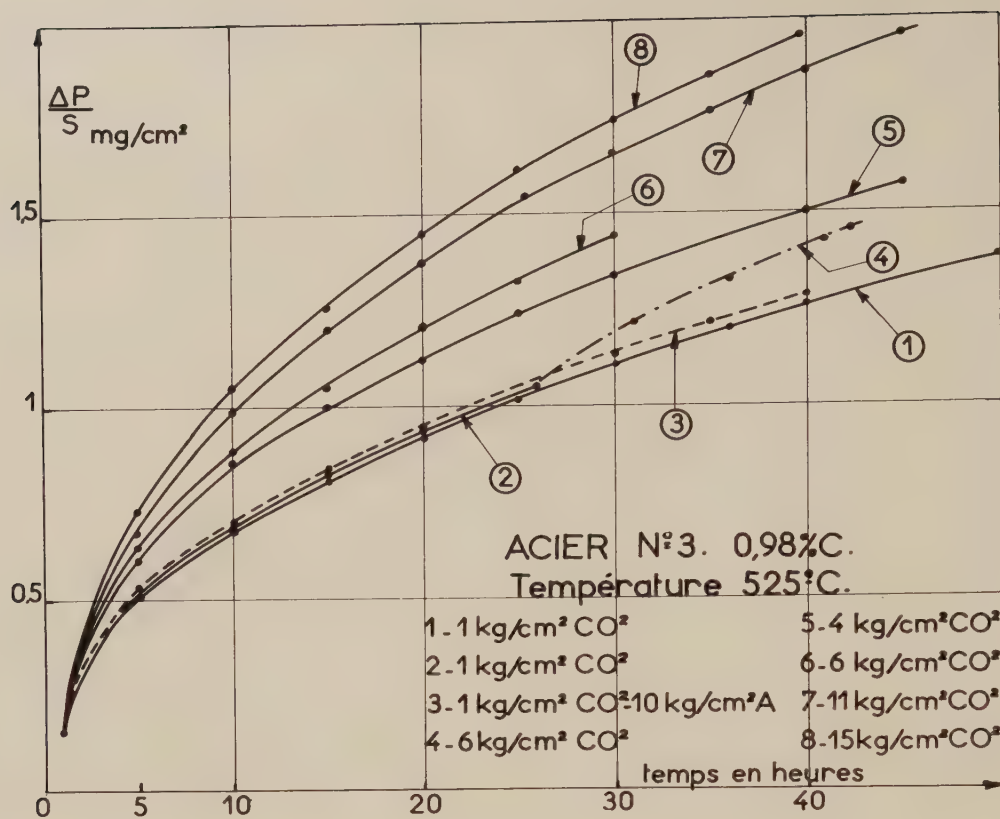


Figure 21

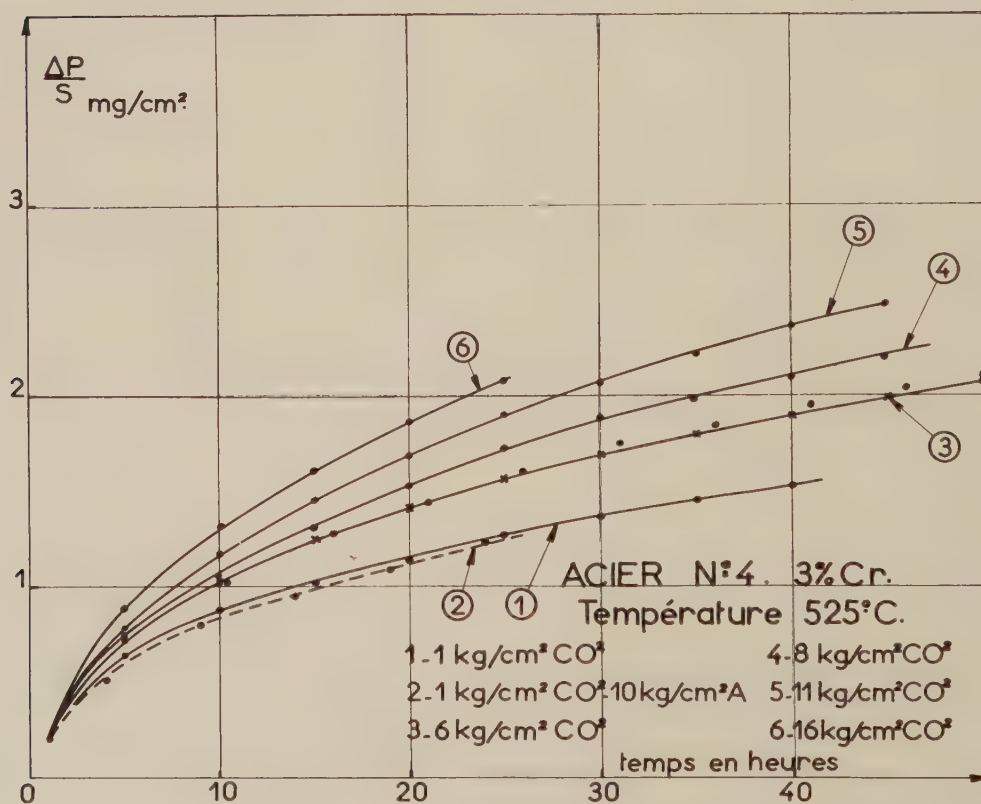


Figure 22

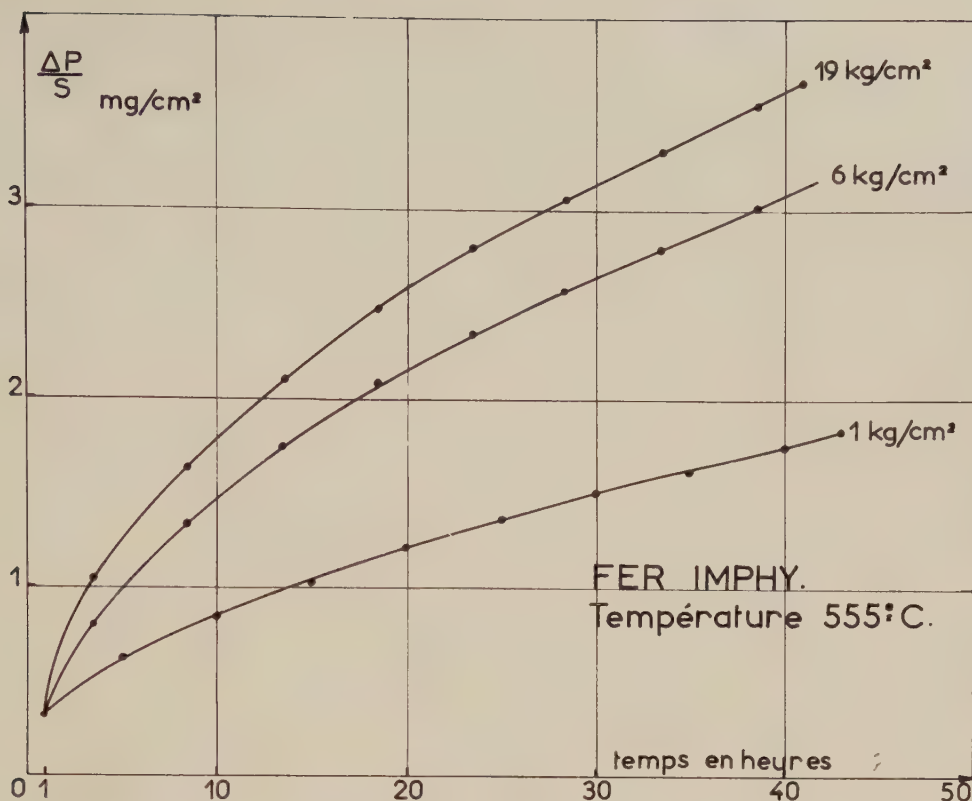


Figure 23

4/ Influence de la pression

a) Rôle de la pression partielle d'anhydride carbonique

Les courbes en traits pleins des figures 16 à 23 ont été obtenues avec de l'anhydride carbonique seul sous des pressions variant de 1 à 25 kg/cm^2 . Ces premiers essais indiquent sans doute possible que dans ces conditions une augmentation de la pression totale de CO_2 accélère la réaction. Nous avons montré [53] [31] que cette accélération est due à la pression partielle de CO_2 et non à l'influence de paramètres secondaires : convection, formation accessoire d'oxyde de carbone, oxygène contenu par le gaz.

La convection augmente avec la pression totale régnant à l'intérieur de l'enceinte. Les courbes 2 et 3 de la figure 19, 3 de la figure 21 et 2 de la figure 22 correspondent à des essais réalisés dans des mélanges CO_2 -Argon dosés pour une pression totale de 11 ou 16 kg/cm^2 et une pression partielle d'anhydride carbonique de 1 kg/cm^2 . Nous avons alors systématiquement retrouvé, à la précision des expériences près, les courbes déjà obtenues avec de l'anhydride carbonique seul sous 1 kg/cm^2 . Ces expériences prouvent que dans nos conditions expérimentales la convection ne joue qu'un rôle négligeable. Nous avons même réalisé l'expérience inverse; la courbe 4 de la figure 21 représente un essai commencé sous une pression partielle de CO_2 de 1 kg/cm^2 et poursuivie sous 6 kg/cm^2 . On observe une discontinuité au moment du changement de pression. La deuxième partie de la courbe d'augmentation de masse se déduit bien de la courbe n°6 par une simple translation parallèle à l'axe des temps.

Nos essais sont faits en milieu confiné. La teneur en oxyde de carbone formé au cours de la réaction augmente progressivement et ceci d'autant plus que la pression du gaz oxydant est plus faible. Nous avons, au cours d'une oxydation par CO_2 seul sous 1 kg/cm^2 , remplacé le gaz déjà utilisé par du gaz neuf; nous avons donc éliminé, par là même, l'oxyde de carbone déjà formé. La courbe d'augmentation de masse enregistrée ne présente aucune discontinuité. Ceci montre que

cette faible augmentation de la teneur en CO dans l'ensemble du gaz (inférieure à 1 %) n'a qu'une influence secondaire sur la cinétique.

Le gaz utilisé contient, à l'état d'impuretés, de l'oxygène dont la quantité introduite dans l'enceinte augmente avec la pression de CO_2 . Nous avons effectué un essai avec de l'anhydride carbonique sous 1 kg/cm^2 et contenant 0,15 % d'oxygène, soit la même masse que pour l'expérience réalisée à 15 kg/cm^2 avec le CO_2 ordinaire. Nous avons obtenu la courbe déjà déterminée dans les conditions normales (courbe 7 de la figure 19). La faible teneur en oxygène du gaz utilisé est donc sans importance notable sur les vitesses des réactions étudiées.

Dans le cas du fer IRSID très pur, les expériences étant peu reproductibles, nous n'avons pu opérer comme précédemment. Cependant, en cours d'expérience, nous avons remplacé le gaz oxydant dosé pour 1 kg/cm^2 par un gaz nouveau dosé pour 10 kg/cm^2 de CO_2 . Nous avons enregistré

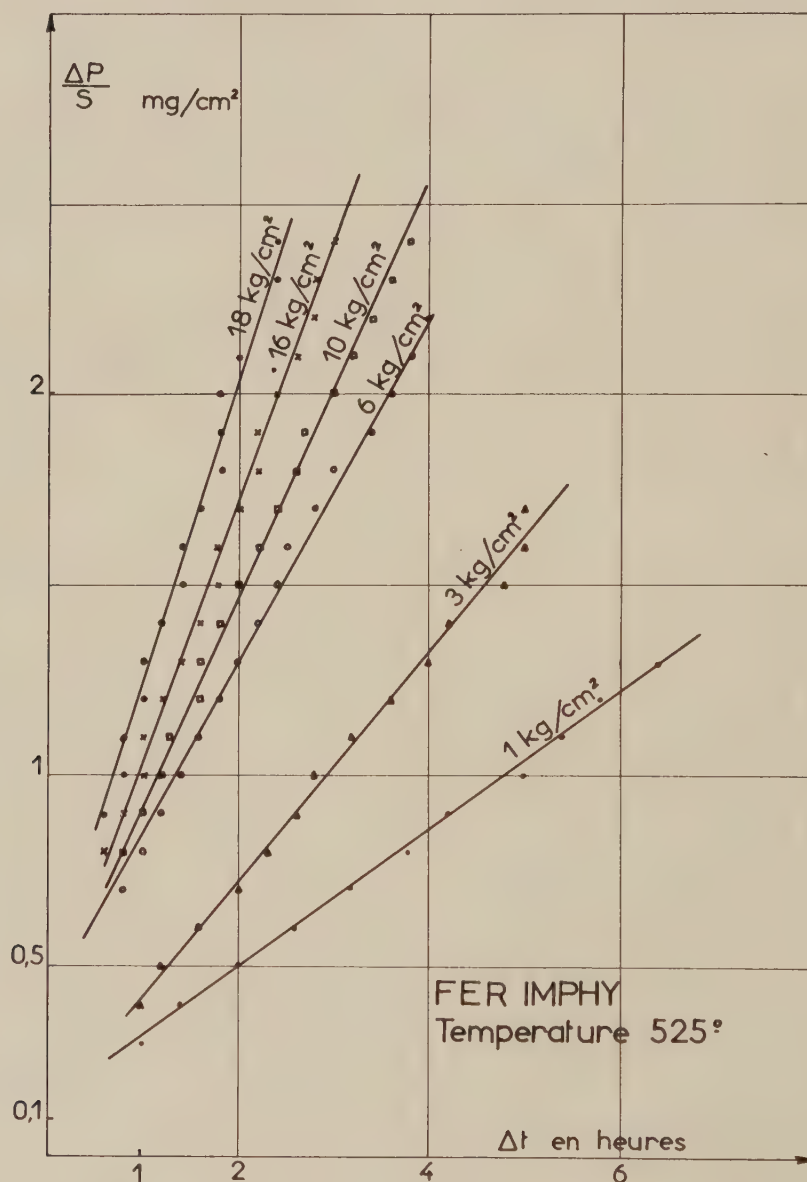


Figure 24

une discontinuité très nette (figure 25). Cette expérience indique qualitativement que la pression partielle d'anhydride carbonique influe sur la vitesse d'oxydation du fer pur.

En résumé, d'une part la vitesse de corrosion du fer et des aciers augmente avec la pression partielle de CO_2 , d'autre part les courbes enregistrées en milieu de CO_2 seul sont valables tout au moins pour les conditions expérimentales qui sont les nôtres; nous nous limiterons par la suite à de telles expériences.

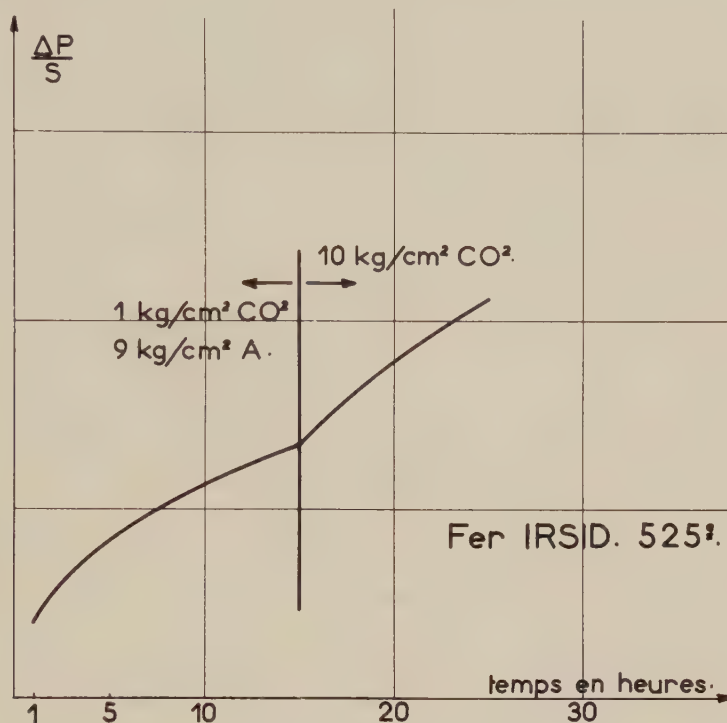


Figure 25

b) Relation existant entre la pression d'anhydride carbonique et la vitesse de corrosion

Après avoir montré que la pression partielle de CO_2 augmente la vitesse d'oxydation du fer et des aciers, nous avons voulu déterminer de façon plus précise la relation existant entre ces deux grandeurs. Ceci a été fait dans les cas simples, c'est-à-dire dans le cas du fer et des aciers au carbone.

Le coefficient K_1 (défini au paragraphe I, A, 2° de cette deuxième partie) est caractéristique de la vitesse d'oxydation. Après l'avoir déterminé par la méthode indiquée, nous avons porté en coordonnées doublement logarithmiques sa valeur en fonction de la pression d'anhydride carbonique; figure 26.

A la vue de ce graphique, deux remarques s'imposent. Pour les grandes vitesses de corrosion, c'est-à-dire pour le fer d'une part et pour les aciers oxydés sous fortes pressions d'autre part, la courbe obtenue est assimilable à une droite de pente 1/2. Ceci signifie que dans ces conditions le coefficient K_1 est bien représenté par une fonction de la forme : $K_1 = \text{Constante} \times P^{1/2}$. Au contraire, pour les faibles vitesses d'oxydation, c'est-à-dire pour les aciers oxydés à basses pressions, les courbes $\log K_1 = f(\log P)$ sont plus inclinées sur l'horizontale; la pression a donc une influence moins importante sur la vitesse d'oxydation.

Remarque - Comme nous l'avons déjà signalé, nous avons été gênés par la mauvaise reproductibilité des essais réalisés avec le fer IRSID très pur. Pour tourner cette difficulté, nous avons opéré de la façon suivante. Un même échantillon est oxydé dix heures environ sous une pression partielle de CO_2 de 1 kg/cm², ensuite cette pression est brusquement élevée à 6 ou 16 kg/cm² et l'essai est alors poursuivi jusqu'à cinquante heures. Ces expériences ont été faites sur plusieurs éprouvettes et nous admettons que les échantillons donnant les mêmes cinétiques d'oxydation à 1 kg/cm² donnent aussi des résultats comparables sous plus fortes pressions.

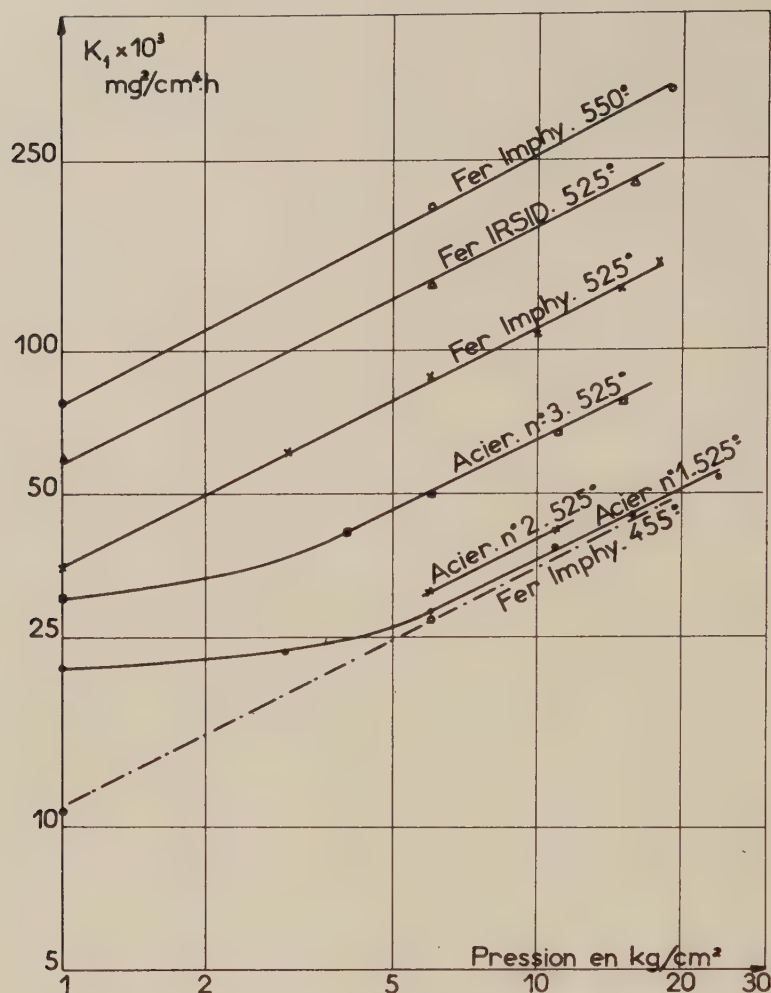


Figure 26

Il est bien évident que de tels essais ne sont valables que relativement à un état cristallin du métal bien déterminé. De toute manière, nous n'y attacherons pas une grande importance et ne les considérerons que comme des confirmations de résultats déjà obtenus par ailleurs. En particulier, ils confirment ici que dans le cas des fers le coefficient K_1 est de la forme $P^{1/2}$.

c) Interprétation

Nous allons interpréter ces résultats en remarquant tout d'abord que, nos courbes expérimentales étant paraboliques, le phénomène est contrôlé par la diffusion au travers de la couche d'oxyde Fe_3O_4 , seul oxyde présent à cette température. Nous avons vérifié par micrographie que la couche était effectivement compacte, bien adhérente au métal et sans fentes visibles même après refroidissement. Notons cependant que nos essais d'oxydation sont limités à cinquante heures et par conséquent les couches d'oxyde sont toujours d'épaisseur inférieure à 30 microns. En effet, il n'est pas impossible que des fissures se produisent dans les couches plus épaisses [10]. La cinétique d'oxydation serait alors totalement différente.

En nous inspirant des travaux de Laidler [54], si nous admettons tout d'abord qu'il y a seulement diffusion centripète de l'oxygène, le phénomène est lié à l'adsorption des atomes avec pénétration. La réaction lente régulatrice est de la forme :



Σ = solide ici Fe_3O_4
 $\Sigma \text{O}_\bullet$ = complexe activé.

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (1) donne :

$$\frac{C_{\text{CO}_2} \cdot C_\Sigma}{C_{\Sigma \text{O}_\bullet} \cdot C_{\text{CO}}} = K_2 \quad (3)$$

On peut admettre que, à l'interface oxyde-gaz, l'oxyde de carbone est décomposé suivant l'équilibre :



(Plusieurs auteurs ont déjà envisagé la possibilité d'une telle réaction [17] [10]. Nous-même rencontrerons plus loin plusieurs confirmations de son existence), donc

$$\frac{C_{\text{CO}}^2}{C_{\text{CO}_2}} = K_3 \quad (4)$$

Des relations (3) et (4) nous tirons :

$$C_{\Sigma \text{O}_\bullet} = K_4 C_\Sigma C_{\text{CO}_2}^{1/2}$$

Mais dans les conditions de pression et de température qui nous intéressent $C_{\text{CO}_2}^{1/2} \simeq P_{\text{CO}_2}^{1/2}$ avec une erreur négligeable (si nous appelons P_{CO_2} la pression partielle de CO_2 dans l'enceinte).

Alors un calcul tout à fait semblable à celui de Laidler conduit à la valeur suivante de la vitesse d'oxydation :

$$v = \frac{k_a \frac{k_0}{m} P_{\text{CO}_2}^{1/2} L}{k_a P_{\text{CO}_2}^{1/2} + k_d + \frac{k_0}{m}} \quad (5)$$

$$\text{avec } m = \frac{\Delta P}{S}$$

Si k_a = constante de vitesse pour le processus d'adsorption
 k_d = constante de vitesse pour le processus de désorption
 k_0 = constante de vitesse pour le processus de diffusion
 L = nombre de lieux d'adsorption par unité de surface.

On peut admettre que k_d est grand par rapport à $k_a P_{\text{CO}_2}^{1/2} + \frac{k_0}{m}$. En effet d'une part $\frac{k_0}{m}$ devient faible si m augmente, d'autre part :

$$k_a = A \frac{kT}{h} \exp [-E_{a\bullet}/kT]$$

$$k_d = B \frac{kT}{h} \exp [-E_{d\bullet}/kT]$$

d'où

$$\frac{k_a}{k_d} = C \exp [E/kT]$$

avec $E > 0$.

Donc si T est grand, k_a est petit par rapport à k_d . Dans ce cas la relation (5) s'écrit

$$v = \frac{dm}{dt} = \text{Cte} \times P_{\text{CO}_2}^{1/2} \times \frac{1}{m}$$

D'où

$$m^2 = K_1 t$$

avec

$$K_1 = K(T) P_{CO_2}^{1/2}$$

Nous retrouvons la loi d'oxydation parabolique avec K_1 proportionnel à $P^{1/2}$.

Au contraire, si le phénomène important est une diffusion centrifuge des ions fer due à la non stoechiométrie [55] de l'oxyde Fe_3O_4 , on peut supposer que le phénomène est lié à une réaction à l'interface oxyde-gaz du type :



$$K_4 = \frac{C_{CO}^4 \cdot C_{Fe_{\square}^{++}} \cdot C_{Fe_{\square}^{+++}}^2 \cdot C_{\oplus}^8}{C_{CO_2}^4}$$

Les relations (4) et (7) donnent : $C_{\oplus}^{11} = K_5 C_{CO_2}^2$ car $C_{Fe_{\square}^{++}}$ est proportionnel à $C_{\oplus}$ de même que $C_{Fe_{\square}^{+++}}$. Or $C_{\oplus}$ est proportionnel à la conductibilité de la couche d'oxyde et K_1 sera de la forme $P^{2/11}$. Donc dans ce cas la pression aurait une influence beaucoup plus faible.

On a pu montrer [56] [57] que la diffusion au travers de la couche d'oxyde Fe_3O_4 était composée, dans certaines conditions expérimentales, pour 80 % d'une diffusion d'oxygène et pour 20 % d'une diffusion de fer.

Nous pensons que, dans le cas des fers d'une part et des aciers oxydés sous hautes pressions d'autre part, la diffusion de l'oxygène est nettement plus rapide que celle du fer (diffusion facile de l'oxygène dans le cas des fers, paragraphe I, A, 4°, a, adsorption importante dans le cas des aciers sous hautes pressions). Seule la diffusion de l'oxygène entre en jeu et K_1 varie comme $P^{1/2}$.

Dans le cas des aciers, la diffusion de l'oxygène est sans doute limitée par les impuretés. A basses pressions, la vitesse de pénétration de l'oxygène est petite et la diffusion du fer tend à contrôler le phénomène. L'influence de la pression est alors plus faible. Entre ces deux régimes il doit exister une zone de transition où les deux phénomènes sont d'importance comparable.

Nos résultats expérimentaux confirment donc cette interprétation.

d) Conclusions

Ces dernières considérations mettent en évidence le rôle très important que jouent les réactions localisées aux abords de l'interface oxyde-gaz de même que les impuretés des alliages étudiés.

Ceci explique déjà en partie les divergences entre les différents auteurs. En particulier, la vitesse d'écoulement des gaz et par suite la géométrie des appareils employés peuvent modifier de façon notable les réactions superficielles. Nous-mêmes, dans des autoclaves de forme et de dimensions différentes de celles de la thermobalance, nous n'avons pu obtenir des résultats reproductibles; ils sont même en général quantitativement différents (nous retrouverons plus loin une autre manifestation de ce phénomène). C'est pour cette raison que nous avons abandonné les essais effectués dans les autoclaves.

Précisons que certains auteurs [7] [10] pensent que la pression de CO_2 est sans influence sur la cinétique de corrosion des aciers. Simultanément ils signalent des vitesses d'oxydation nettement plus faibles que les nôtres. Il est possible que, pour des raisons d'ordre expérimental, ils se trouvent dans le cas où la diffusion de l'oxygène est freinée et où seul intervient le déplacement des ions fer; alors effectivement nous avons bien montré que la pression avait une influence très faible qui peut passer inaperçue si les expériences ne sont pas très précises et surtout très reproductibles.

Signalons pour terminer que plusieurs autres faits semblent confirmer nos hypothèses en particulier en ce qui concerne l'existence de l'équilibre $2 CO \rightleftharpoons CO_2 + C$. D'une part nous avons identifié du carbone dans ou sur l'oxyde, carbone qui paraît bien provenir de la dissociation de CO suivant la réaction précédente (nous reviendrons plus en détail sur cette question au paragraphe II, A, 3°). D'autre part il y a de l'oxyde de carbone dans le gaz résiduel obtenu après réaction.

Enfin certains résultats radiocristallographiques pourraient encore nous fournir une confirmation supplémentaire (voir à ce sujet l'étude radiocristallographique au paragraphe III).

5/ Influence des éléments d'addition

Les courbes expérimentales enregistrées avec les différents alliages conduisent aux remarques suivantes.

a) Fers et aciers

Il existe une discontinuité très marquée entre la vitesse d'oxydation des fers et celle des aciers. Les premiers s'oxydent plus rapidement. (Bien que nos résultats concernant le fer IRSID n'aient pas une valeur absolue il n'y a pas de doute que la vitesse de corrosion de ce métal est nettement plus élevée que celle de tous les autres alliages). Il faut donc admettre que parmi les impuretés métalliques ou métalloïdiques contenues dans les aciers, certaines ou leur ensemble ont un rôle protecteur notable. Ce rôle protecteur peut être de deux natures, soit qu'un métal de valence différente à celle du fer entre en solution solide dans l'oxyde et diminue sa conductibilité, soit qu'une couche d'impuretés, localisées à l'interface métal-oxyde [58], serve de barrière à la diffusion, augmente la différence entre la teneur en oxygène dans le métal et dans l'oxyde à ce même interface ou même retarde la réaction fer-oxygène.

b) Addition de carbone

Les figures 19 à 21 montrent que l'addition de carbone de 0,1 à 0,98 % augmente la vitesse de corrosion quelle que soit la pression. Comme nous le verrons plus loin (paragraphe II, B, 2° de cette deuxième partie), pour des températures plus élevées et spécialement à haute pression, les carbures de fer sont moins rapidement attaqués que la ferrite. Si l'on admet que le phénomène est qualitativement le même à 525°, il est surprenant que l'addition de carbone accélère l'oxydation. Nous pensons qu'il s'agit plutôt de l'influence de la structure du métal sous-jacent. L'addition de carbone augmente la phase perlitique lamellaire et, par là même, le développement des interfaces ferrite-cémentite. Ces discontinuités physiques étant des endroits perturbés sont probablement des lieux de diffusion facile et de corrosion rapide. L'augmentation de leur surface expliquerait une cinétique d'oxydation plus importante. L'étude micrographique dont nous parlerons au cours du paragraphe II, A, 1°, confirme cette hypothèse. En effet, il est bien visible dans certains cas que l'oxydation est plus rapide aux joints de grains.

c) Addition de chrome

Par rapport à l'acier n°1 à 0,1 % de carbone, l'addition de 3 % de chrome accélère l'oxydation : figures 19, 22 et 27. Simultanément la structure de l'acier est modifiée; la phase carbure est plus importante et plus divisée. Il est donc probable que, comme précédemment, cette augmentation de la vitesse de corrosion soit due à l'augmentation des zones perturbées à la limite des phases.

Par contre, les aciers titrant 13 et 18 % de chrome sont protégés par une couche de Cr_2O_3 : figure 27. Cette couche est discontinue et l'oxydation se poursuit localement avec la formation de Fe_3O_4 ou d'une solution solide d'oxyde de fer et de chrome (figure 28). Nous avons pu identifier par diffraction d'électrons l'oxyde de chrome protecteur Cr_2O_3 , mais nous n'avons pu déceler la nature exacte des nodules où l'oxydation se produit plus rapidement. En effet la méthode utilisée ne permet pas des mesures de paramètres de maille assez précises.

Remarquons que cette protection par l'oxyde Cr_2O_3 étant discontinue les résultats sont alors peu reproductibles; les courbes indiquées ne sont que la moyenne de plusieurs expériences. En raison de ce fait, nous considérerons qu'il n'y a pas de différence entre un acier contenant 13 et 18 % de chrome. Dans tous les cas cependant, la protection par une teneur en chrome supérieure ou égale à 13 % est, dans son ensemble, très efficace.

d) Addition d'aluminium

Les résultats sont qualitativement semblables à ceux obtenus avec le chrome. Une faible teneur en aluminium (0,36 %) augmente la vitesse d'oxydation alors qu'un acier contenant 2,9 % d'aluminium se corrode moins vite (figure 27).

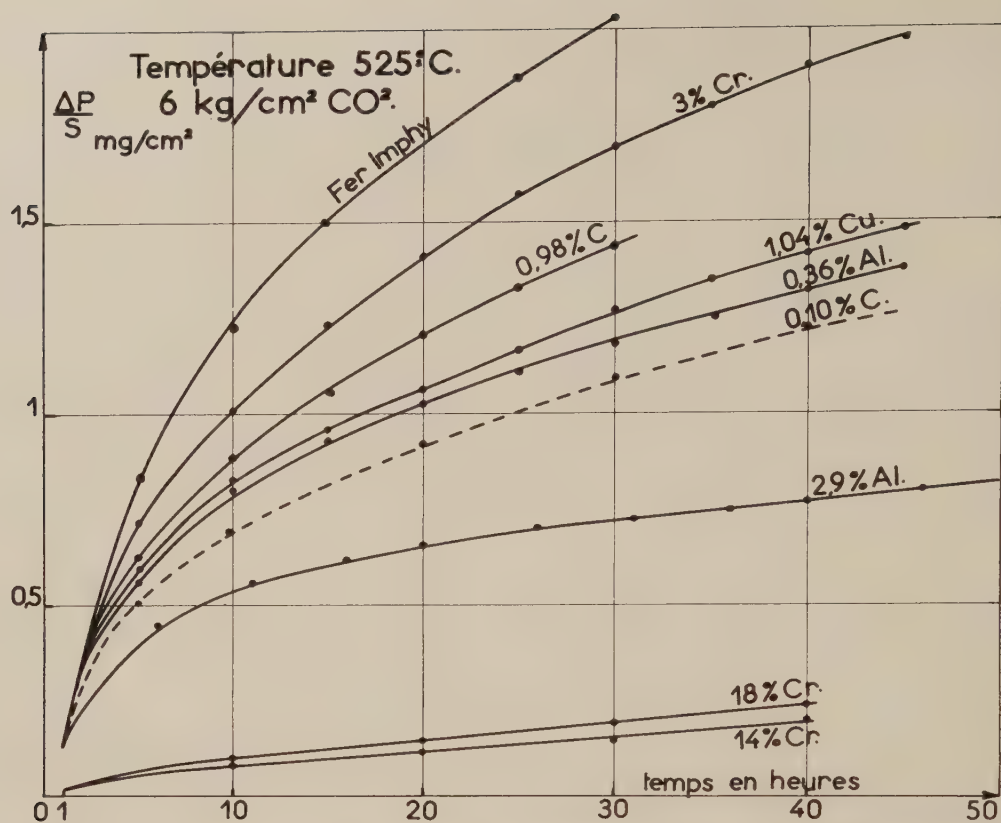
e) Addition de cuivre

L'addition de 1,04 % de cuivre augmente la vitesse de corrosion.

f) Conclusions

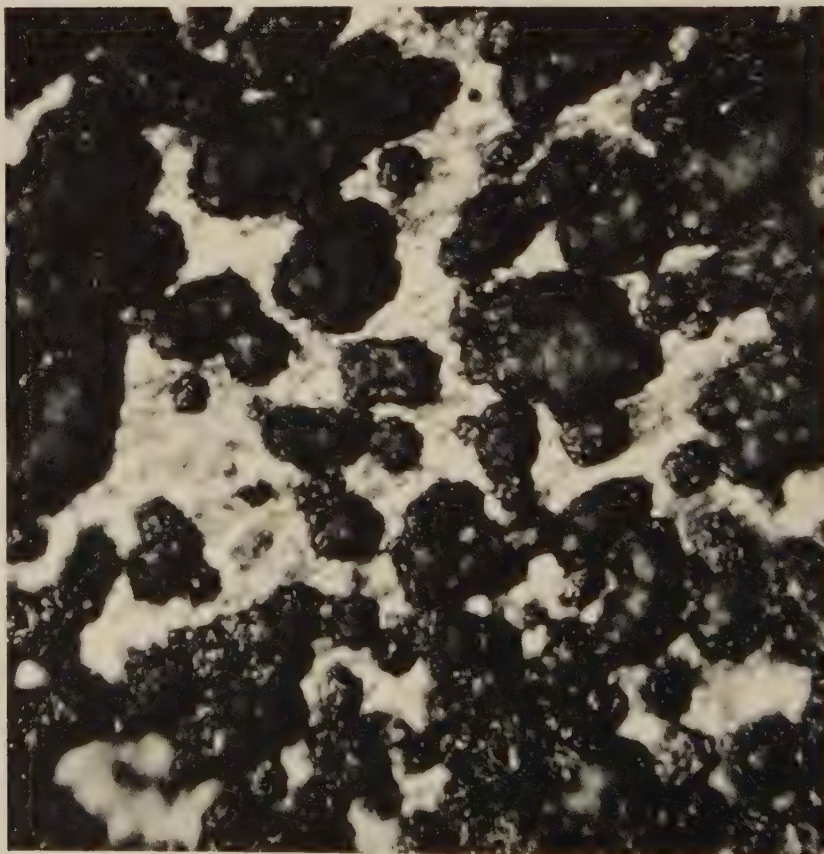
En général, de faibles additions augmentent sensiblement la vitesse d'oxydation. Ceci peut s'expliquer en partie par une augmentation de la longueur des limites de grains ou de phase du

Figure 27



Oxydation des aciers très chargés en chrome : 2ème partie I-A-5°-c.

Figure 28 - Acier à 13 % de chrome oxydé à 525° et 6 kg/cm². L'oxydation se poursuit localement sous forme de nodule en relief.
× 1 800



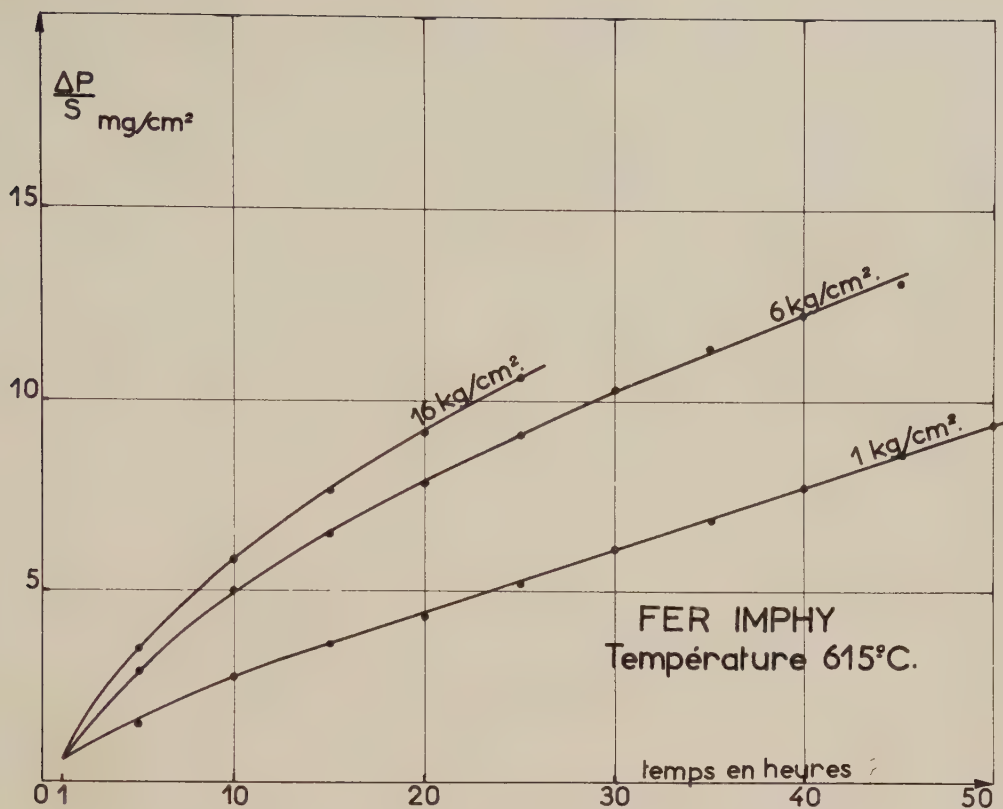


Figure 29

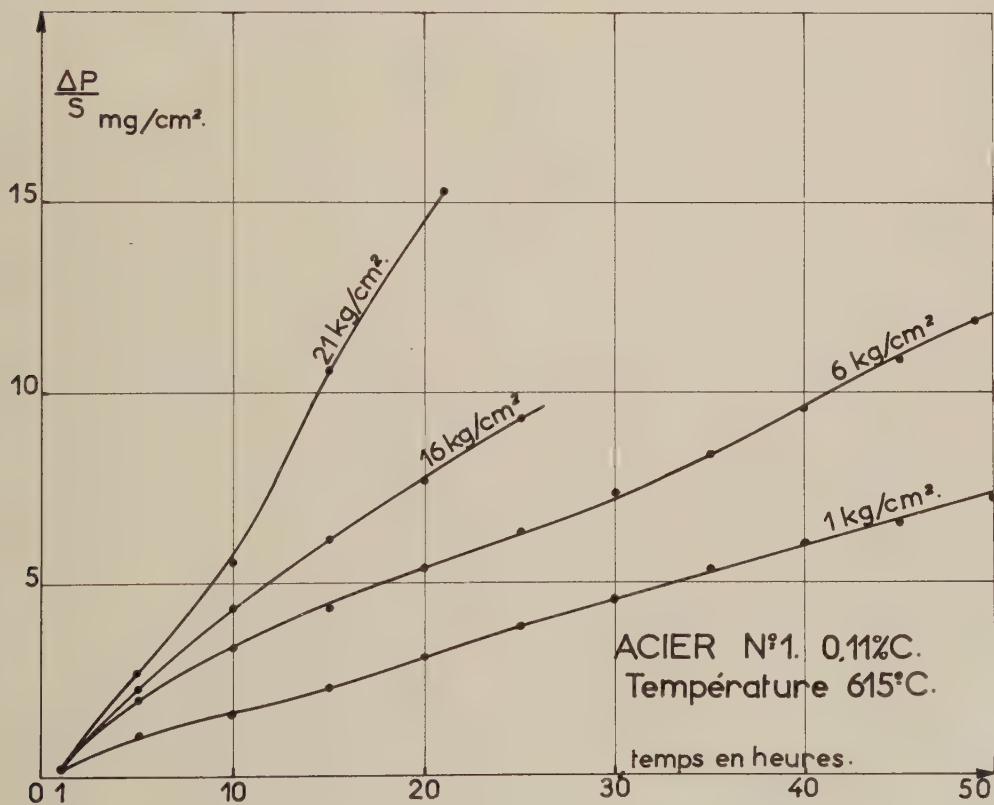


Figure 30

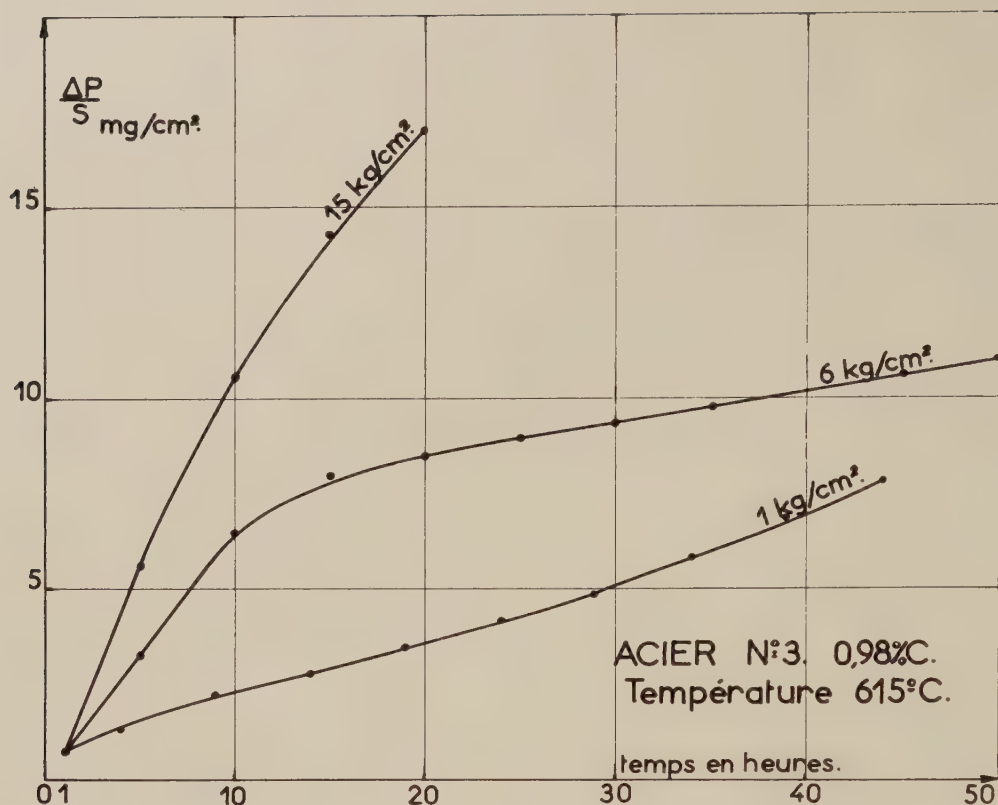


Figure 31

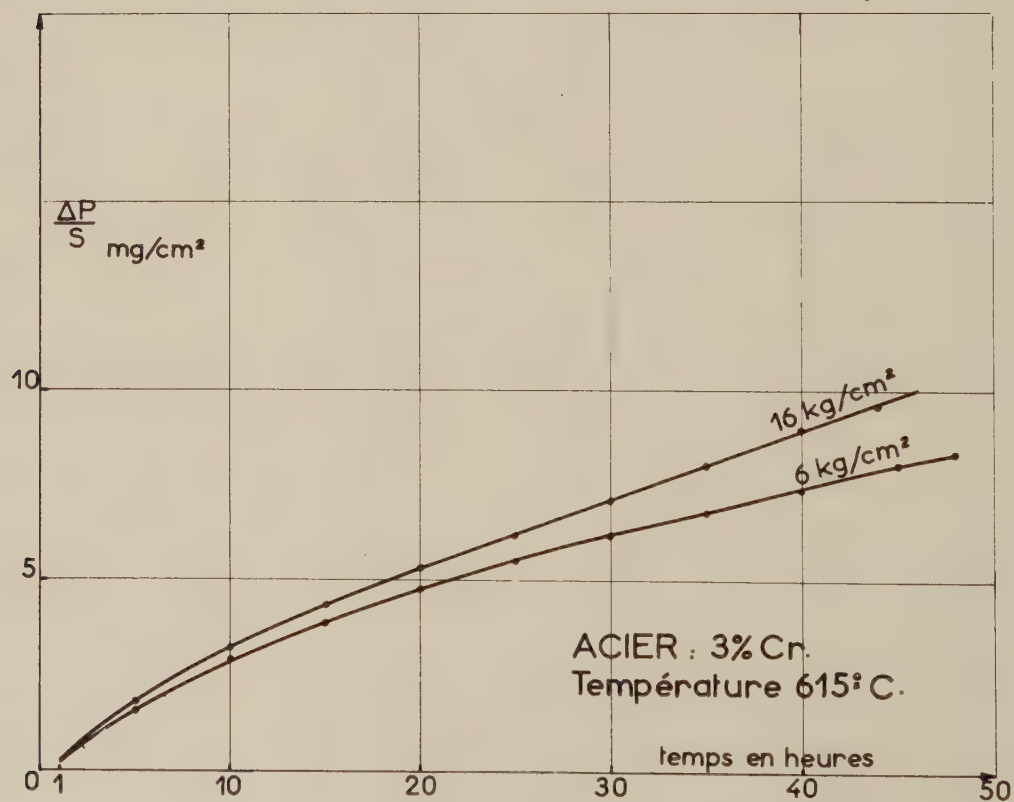


Figure 32

métal. Ce n'est que pour des teneurs plus importantes que le rôle protecteur de l'aluminium et surtout du chrome devient prépondérant.

B - TEMPERATURES SUPERIEURES A 570°

Au-dessus de 570°, les cinétiques d'oxydation changent d'allure. Ceci n'a rien d'étonnant. L'apparition de la phase FeO, instable au-dessous de cette température [2], est sans aucun doute, la raison de cette discontinuité.

Les figures 29 à 32 représentent les courbes enregistrées à 615°. Nous remarquons des cinétiques très anormales avec des "réaccélération" fréquentes d'oxydation. Ceci est dû à la formation de fentes localisées principalement dans la couche de magnétite. Il y a alors une pénétration rapide des gaz oxydants et une augmentation très importante de la couche de FeO (figure 34). Remarquons en passant que l'on observe aussi des fentes qui ne correspondent pas à un épaississement de la couche d'oxyde (figure 35). Très probablement, elles se sont alors formées au cours du refroidissement à cause des différences existant entre les coefficients de dilatation des différents oxydes et du métal.

Malgré ces anomalies qui rendent les résultats difficilement comparables, il semble que la vitesse de corrosion subisse une brusque augmentation à 570°. Certains auteurs [14], [15] ont montré que la vitesse de formation de la phase FeO sur le fer est constante, le phénomène étant alors contrôlé par l'adsorption superficielle. Il est donc probable que l'oxyde ferreux, composé fortement non stoechiométrique [59], soit le siège d'une diffusion très rapide des ions fer vers l'extérieur. La couche de FeO serait très peu protectrice et ceci expliquerait les grandes vitesses de corrosion enregistrées. Dans notre cas, nous avons, en général, à la fois l'oxyde FeO et l'oxyde Fe_3O_4 ; nous devons donc nous trouver dans une zone de transition entre l'oxydation parabolique observée en dessous de 570° et l'oxydation linéaire observée avec l'oxyde FeO seul.

Les faisceaux de courbes enregistrés prouvent qu'à cette température aussi la vitesse d'oxydation augmente avec la pression du gaz oxydant. Nous verrons même plus loin (paragraphe II, B, 1°, deuxième partie) que la pression de CO_2 modifie le rapport des phases FeO et Fe_3O_4 en présence.

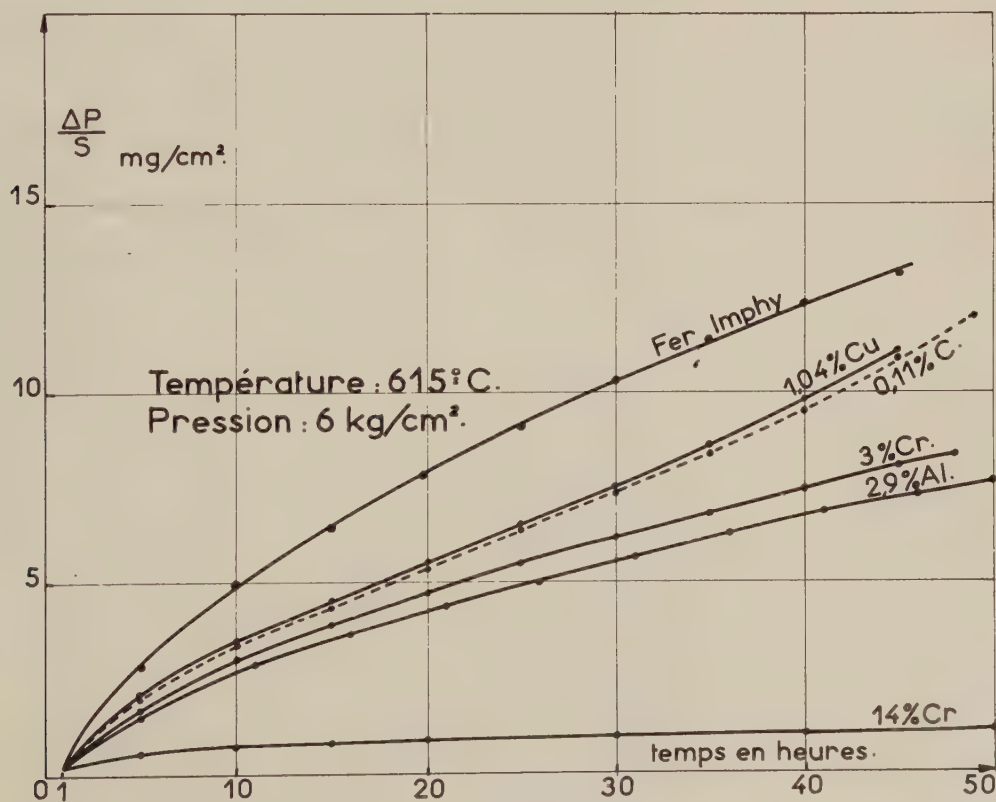


Figure 33

Formation de fentes au travers des couches d'oxydes formés à des températures supérieures à 615°. 2ème partie I-B.

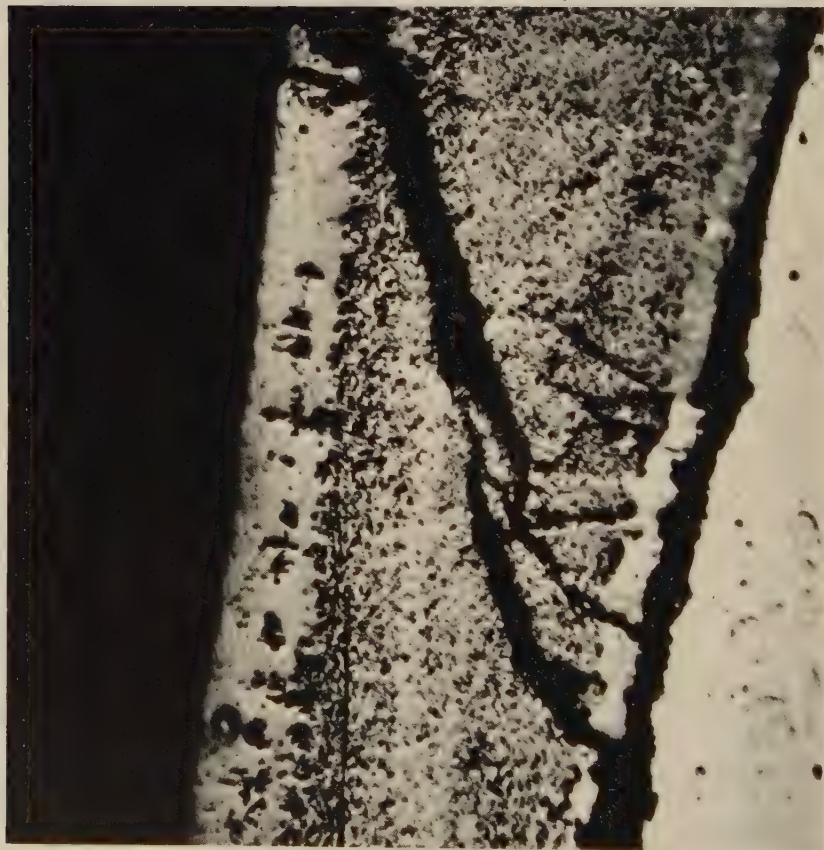
Figure 34 - Acier n°1 - 0,11 % C oxydé à 615°.

Une fente s'est produite dans la couche de magnétite au cours de l'essai. Il en résulte une augmentation importante de la couche de FeO. × 600



Figure 35 - Acier n°1 - 0,11 % C oxydé à 615°.

Une fissure s'est produite lors du refroidissement. × 1 000



Remarquons enfin sur la figure 33 que les éléments d'additions Cr, Al et Cu ont une influence différente de celle qu'ils avaient pour des températures inférieures à 570°. En particulier, l'addition de 1 % de cuivre divalent ne change pratiquement pas la vitesse de corrosion alors qu'elle est sensiblement diminuée par l'addition de 3 % de chrome ou d'aluminium tous deux trivalents. Ceci est en accord avec les théories classiques du rôle des éléments d'additions, lorsque l'oxydation est contrôlée par la diffusion d'ions fer divalents. Ce résultat tend à prouver que nous avons bien à 615° en majorité une diffusion intracristalline de fer au travers de la couche de FeO. Au contraire à des températures inférieures à 570° le phénomène serait différent; la diffusion intercristalline des atomes d'oxygène vers le métal serait plus sensible aux imperfections des limites de grains et à la structure du métal sousjacent.

Précisons pour terminer que nous opérons en vase clos et dans les cas présents, la quantité d'oxyde de carbone formée en cours de réaction n'est certainement plus négligeable. Pour cette raison ces résultats n'ont qu'une valeur indicative.

II - ETUDE MICROGRAPHIQUE

A - ETUDE MICROGRAPHIQUE SUPERFICIELLE

1/ Régularité de la couche d'oxyde Fe_3O_4

Pour les températures inférieures à 570°, l'oxyde est uniquement composé de magnétite Fe_3O_4 (deuxième partie, paragraphe III, 1°).

Sur des échantillons de fer faiblement corrodés, il est visible que l'oxydation débute et se poursuit plus rapidement à partir des joints de grains ou de germes généralement en relation d'orientation avec le métal sousjacent, figures 36 et 37. Ce phénomène de germination [44] est d'ailleurs général à toutes les réactions d'oxydation des métaux. Pour des réactions plus avancées, ces germes disparaissent noyés dans une couche d'oxyde plus régulière. Remarquons d'autre part sur la figure 38 combien la vitesse d'oxydation est sensible à l'orientation cristalline du métal sousjacent. Sur un échantillon de fer IRSID à gros cristaux, il est bien visible que l'épaisseur de la couche d'oxyde varie de façon importante d'un grain à l'autre.

Nous avons comparé l'aspect superficiel de l'oxyde obtenu sur différents alliages pour une même augmentation de poids, c'est-à-dire pour une couche dont l'épaisseur moyenne est du même ordre pour chaque échantillon. La surface externe de la magnétite devient de plus en plus régulière si l'on passe des fers aux aciers à 0,9 % de carbone ou à 3 % de chrome, figures 38 à 41. Simultanément la structure de l'alliage change pour devenir de plus en plus divisée jusqu'à l'aspect perlitique. Nous pensons que les irrégularités constatées à la superficie de l'oxyde sont dues d'une part à la différence de vitesse d'oxydation d'un grain à l'autre et d'autre part à la grande vitesse de corrosion aux joints de grains du métal. Il est alors normal que pour une structure à grains très fins, du type perlitique par exemple, les inhomogénéités de croissance de l'oxyde soient très rapidement atténuées. Ceci explique les différents aspects de figures 39 à 41. Notons que, dans ce cas, la longueur des limites de phase étant plus grande, nous devons observer une vitesse d'oxydation plus grande pour un acier fortement chargé en carbone ou titrant 3 % de chrome. C'est bien en effet ce que nous avons constaté au paragraphe I, 4°, b, et I, 4°, c, de la deuxième partie.

2/ Différence d'aspect entre l'oxyde FeO et Fe_3O_4

Comme nous le verrons plus loin (paragraphe III, 1°, deuxième partie) au-dessus de 570° la couche d'oxyde se compose de FeO à la partie interne et Fe_3O_4 à la partie externe. La phase Fe_3O_4 n'apparaît cependant qu'après un temps d'oxydation qui peut être assez long pour les essais réalisés à 1 kg/cm². Ceci nous a permis d'observer l'aspect superficiel de l'oxyde ferreux non recouvert de magnétite.

Au contraire de Fe_3O_4 (figure 41), FeO se présente sous forme de belles cristallisations où l'on reconnaît une croissance suivant des plans cristallographiques bien déterminés (figures 42 à 46). La forme et les dimensions de ces cristaux dépendent de l'orientation et de la taille des grains du métal sousjacent (figure 47). Ce phénomène avait déjà été signalé, mais en général à plus haute température et lors d'oxydations ménagées sous faible pression d'oxygène [44], [4], [60].

De plus, il est bien visible que lorsque la magnétite apparaît à la surface du protoxyde, elle se forme suivant des directions en relation avec les directions de croissance de FeO (figure 49) ou à partir des joints de grains (figure 48).

Figure 36 - Fer IMPHY oxydé à 455°
et sous 1 kg/cm².

Influence de l'orientation cris-
talline et rôle des joints de grain.
× 600

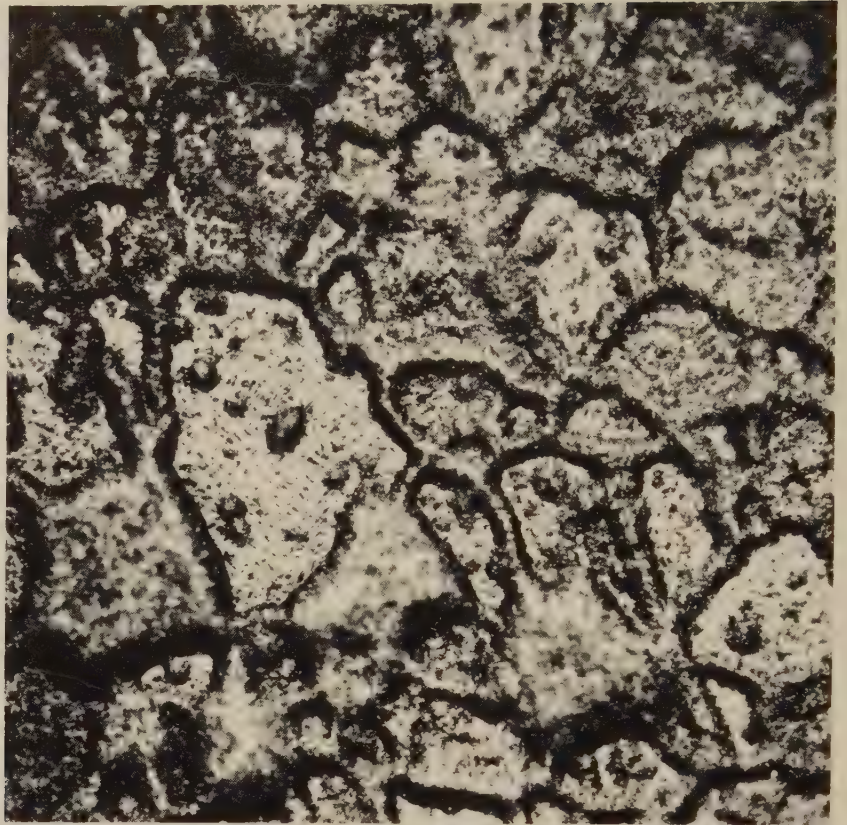


Figure 37 - Fer IRSID oxydé à 525°.
Germs d'oxydes Fe₃O₄. × 600



Figure 38 - Fer IRSID oxydé à 525°.

Oxydation très irrégulière.

Noter le rôle de l'orientation cristalline et la croissance à partir de germes

$$\left(\frac{\Delta P}{S}\right)_{\text{moyen}} = 2 \text{ mg/cm}^2$$

× 250



Figure 39 - Fer IMPHY oxydé à 525°.

Couche de magnétite très irrégulière.

$$\frac{\Delta P}{S} \simeq 1,5 \text{ mg/cm}^2$$

× 600

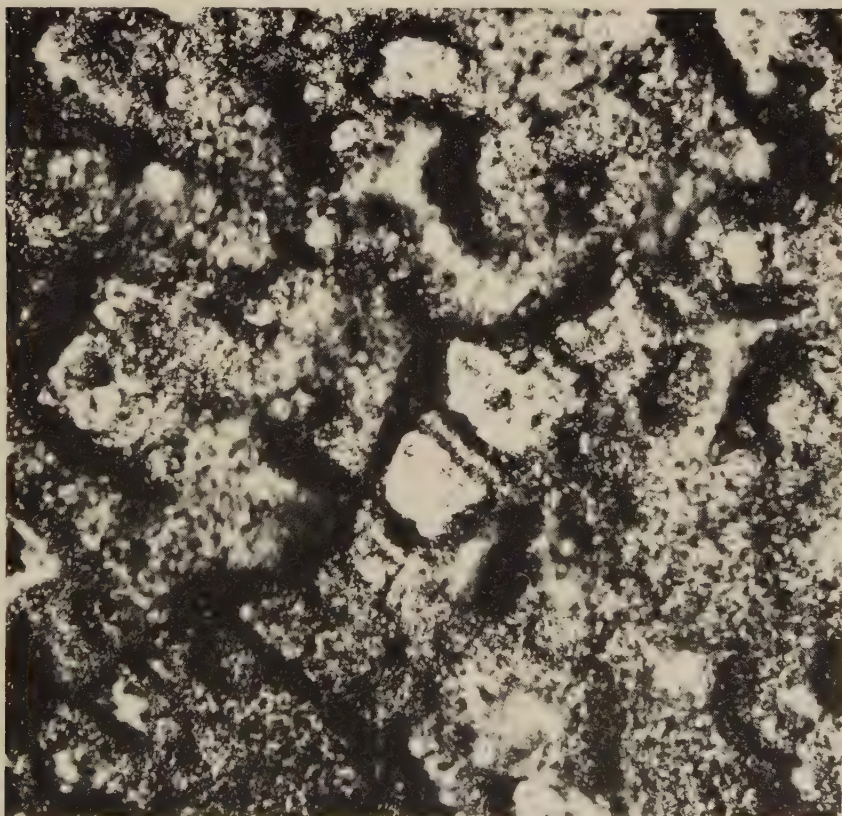


Figure 40 - Acier n°1 - 0,1 % C oxydé à 525°.

Couche de magnétite encore irrégulière.

$$\frac{\Delta P}{S} \simeq 1,5 \text{ mg/cm}^2$$

× 600

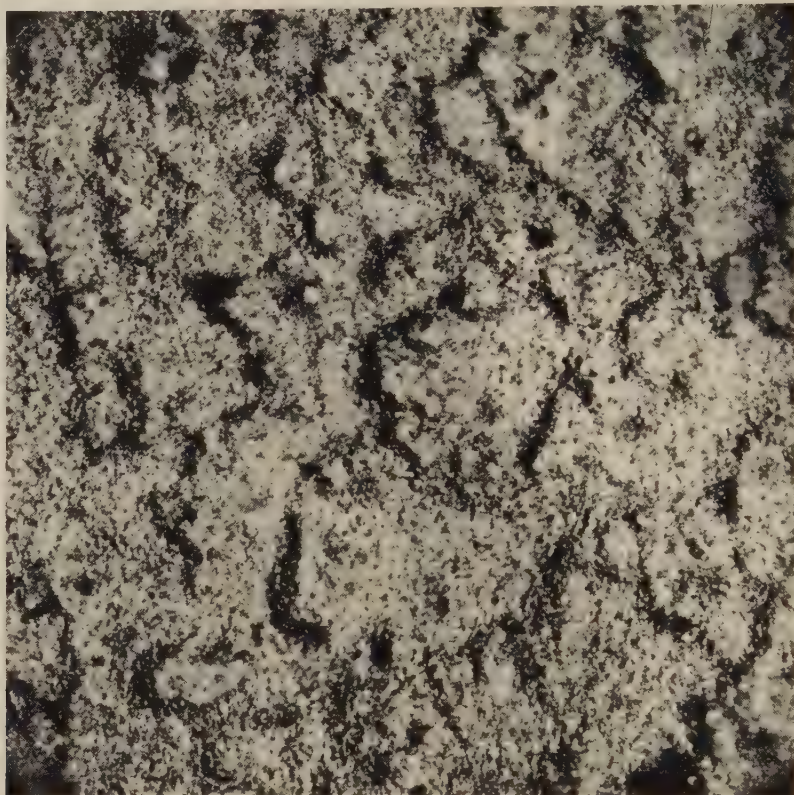


Figure 41 - Acier n°3 - 0,98 % C oxydé à 525°.

Couche de magnétite régulière.

$$\frac{\Delta P}{S} \simeq 1,5 \text{ mg/cm}^2$$

× 600



Figure 42 - Fer IRSID oxydé à 615°
et 1 kg/cm² pendant 4 heures.

Croissance de FeO suivant des
directions bien déterminées. × 600



Figure 43 - Fer IRSID oxydé à 615°
et 1 kg/cm² pendant 4 heures.

Croissance de FeO suivant des
directions à 60°

$$\left(\frac{\Delta P}{S}\right)_{\text{moyen}} = 7 \text{ mg/cm}^2$$

Epaisseur de la couche de FeO
de l'ordre de 50 μ. × 600



Figure 44 - Fer IRSID oxydé à 615°
et 1 kg/cm^2 pendant 4 heures.

Croissance de FeO suivant des
directions à 60 et 120° . $\times 600$



Figure 45 - Fer IRSID oxydé à 615°
et 1 kg/cm^2 pendant 4 heures.

Croissance de FeO suivant des
directions orthogonales. $\times 600$



Figure 46 - Fer IRSID oxydé à 615°
et 1 kg/cm² pendant 4 heures.

Rôle de l'orientation cristalline
joint de grain. x 600



Figure 47 - Fer IMPHY oxydé à 615°
et 1 kg/cm² pendant 4 heures.

Les cristaux de FeO sont plus
fins si la taille des grains du fer
sous-jacent diminue.

Comparer aux figures 49 à 52.
x 600

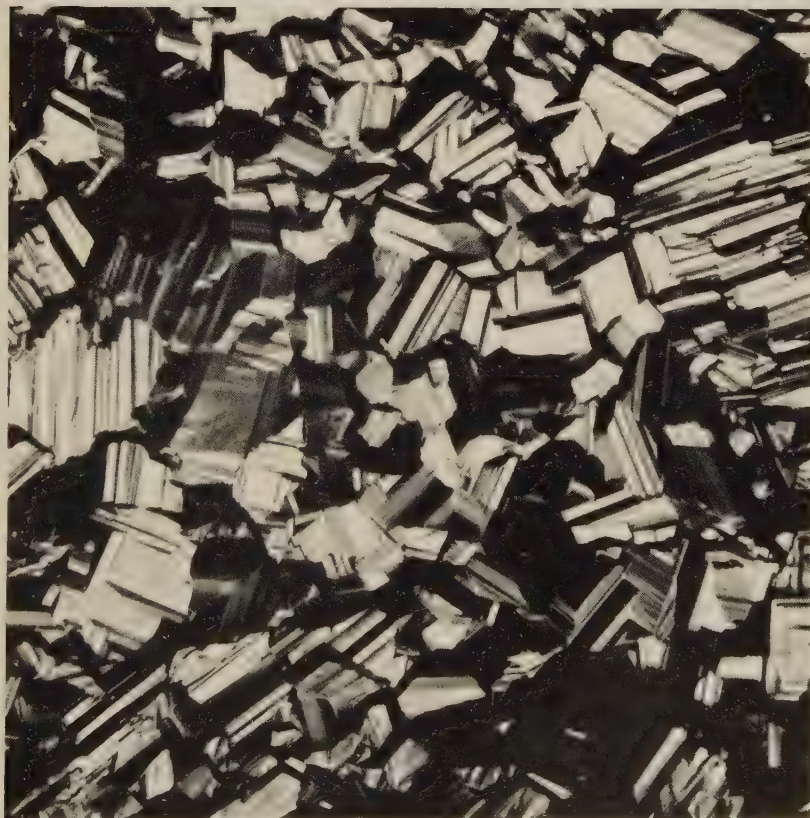


Figure 48 - Fer IMPHY oxydé à 615°
et 1 kg/cm² pendant 4 heures.

La magnétite se forme aux
joints des grains. × 1 800

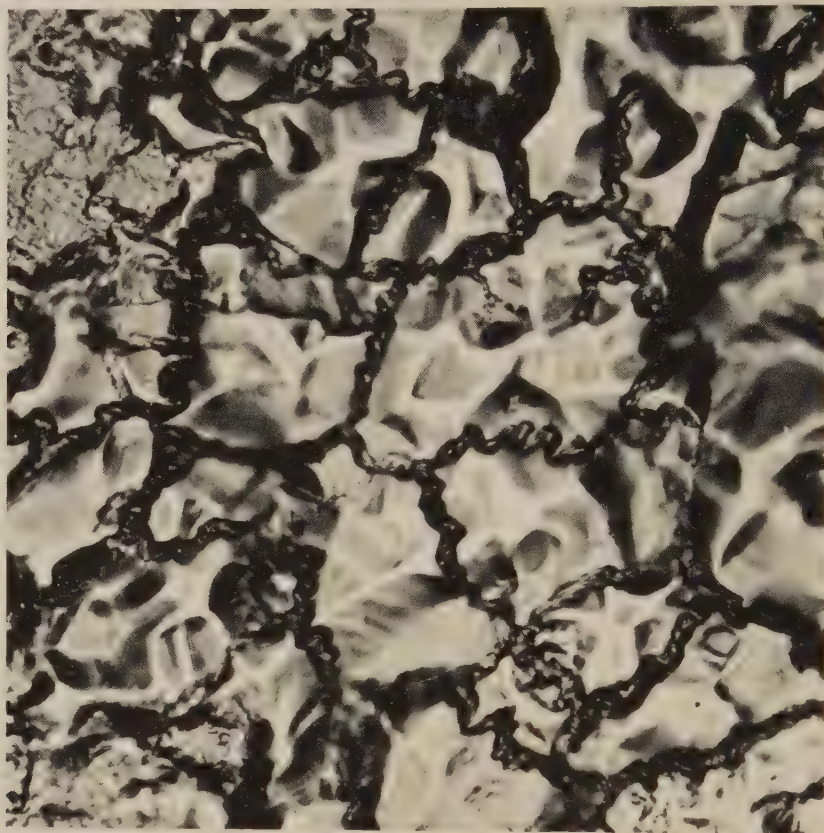
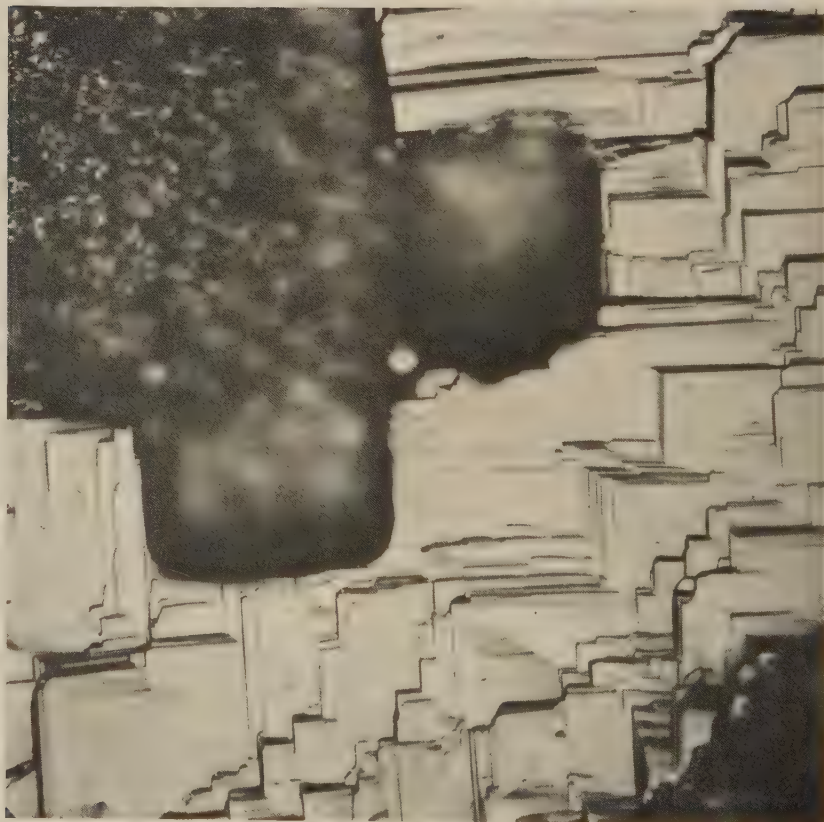


Figure 49 - Fer IRSID oxydé à 615°
et 1 kg/cm² pendant 4 heures.

Les directions de croissance de
la magnétite sont en relation avec
celles du protoxyde. × 600



3/ Précipitation superficielle de carbone

Sur certains échantillons et spécialement sur les éprouvettes de fer IRSID très pur, nous avons remarqué un dépôt noir visible au microscope. Après dissolution chimique de la couche d'oxyde, ce corps a été isolé et identifié comme étant du carbone amorphe. En effet, des essais précédents avaient montré que, bien qu'il absorbe de façon sensible les électrons, ce carbone ne donnait aucune raie de diffraction visible ni pour les électrons ni pour les rayons X. Nous avons déjà signalé l'existence de ce phénomène [61]. Raine et Moore avaient noté la présence de carbone dans l'oxyde mais sans préciser davantage.

A basse température ce dépôt se présente sous forme de petits nodules plus ou moins nombreux (figure 52). Ils peuvent arriver à recouvrir toute la surface de l'oxyde et sont alors traversés d'excroissances et de "houppes" d'oxyde (figure 53). Certains auteurs, dans d'autres conditions, ont aussi identifié des "houppes" ou des "croissances en forme de lames minces" sur les oxydes [62] [63]. A plus haute température, ces nodules deviennent plus gros (figure 54).

Ce carbone est souvent visible sur les échantillons de fer IRSID, quelquefois sur les échantillons de fer IMPHY, jamais pour les aciers. Nous avons indiqué sur les figures 69 et 70 les conditions expérimentales pour lesquelles nous l'avons vu au microscope. Cependant dans tous les cas nous avons pu identifier chimiquement du carbone dans ou sur la couche d'oxyde. Nous expliquerons cette différence entre le fer et l'acier au cours d'une autre étude (paragraphe II, B, 3°, deuxième partie).

La pression et la température de l'expérience ont un rôle important sur la quantité de carbone déposée à la surface de l'oxyde. Sauf en ce qui concerne la discontinuité à 570° pour le fer IRSID, discontinuité due à un brusque accroissement de la vitesse de corrosion, ce dépôt de carbone est favorisé par une augmentation de pression ou une baisse de température. Les figures 69 à 71; de même que les micrographies 50 à 53 prouvent cette affirmation.

Nous pensons que ce carbone provient de la dissociation de l'oxyde de carbone à la surface de l'oxyde, suivant l'équilibre $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$. En effet cet équilibre est déplacé vers la formation de carbone par une augmentation de pression et une baisse de température. Dans ce cas, le fait d'avoir identifié du carbone, dans ou sur l'oxyde pour tous nos échantillons, confirme l'existence de l'équilibre de dissociation de CO. Nous avons en effet déjà supposé la présence de cette réaction lors de l'étude de l'influence de la pression sur la vitesse de réaction (paragraphe I, A, 4°, b, deuxième partie).

D'autre part une brusque augmentation de la vitesse de corrosion doit donner lieu à un apport plus important de CO donc à une quantité de carbone déposé plus importante. Ce qui expliquerait la discontinuité constatée à 570° pour le fer IRSID (figure 69).

Remarquons pour terminer que pour des essais réalisés dans l'autoclave dont la géométrie est nettement différente (volume total, diamètre du laboratoire, rapport volume chaud sur volume froid) nous avons pu voir le même dépôt de carbone, mais pour des conditions expérimentales différentes. En effet comme nous l'avons dit, ce dépôt de carbone est dû à la dissociation de CO, réaction se produisant localement à la surface de l'oxyde, peut être dans la couche limite au contact de l'éprouvette. Il est alors vraisemblable qu'une modification de la géométrie de l'enceinte change par exemple le régime de passage des gaz et, par là même, la masse de CO décomposé et la masse de carbone déposé. Ceci confirme la discordance entre les résultats obtenus dans l'autoclave et dans la thermobalance (paragraphe I, A, 4°, d).

B - ETUDE MICROGRAPHIQUE EN COUPE

Les études sur les coupes d'oxydes ont été faites sur des échantillons oxydés à 615°. En effet à plus basse température, il faudrait attendre des temps très longs pour obtenir une couche d'épaisseur suffisante pour pouvoir faire une étude sérieuse. Cela présente l'inconvénient de ne pouvoir généraliser qu'avec de très grandes précautions à plus basse température certains résultats obtenus; surtout à cause de l'existence à 570° du point de transformation de FeO qui change sensiblement l'allure du phénomène. Toutes les observations décrites sont relatives à des échantillons ayant subi une oxydation correspondant approximativement à la même épaisseur d'oxyde pour chacun, soit à la même augmentation de masse, environ 10 mg/cm².

1/ Différentes couches observées

Nous avons, en général, identifié trois couches facilement différenciées au microscope.

- une couche extérieure constituée de Fe₃O₄;

Figure 50 - Fer IRSID oxydé à 525°
et 1 kg/cm².

Pas de carbone visible, × 600
(l'oxyde Fe_3O_4 présente la texture
[100]).



Figure 51 - Fer IRSID oxydé à 525°
et 6 kg/cm².

Quelques très rares nodules de
carbone. × 600
(l'oxyde Fe_3O_4 présente la texture
[100]).



Figure 52 - Fer IRSID oxydé à 525°
et 16 kg/cm².

Nodules de carbone en quantité
appréciable. × 600

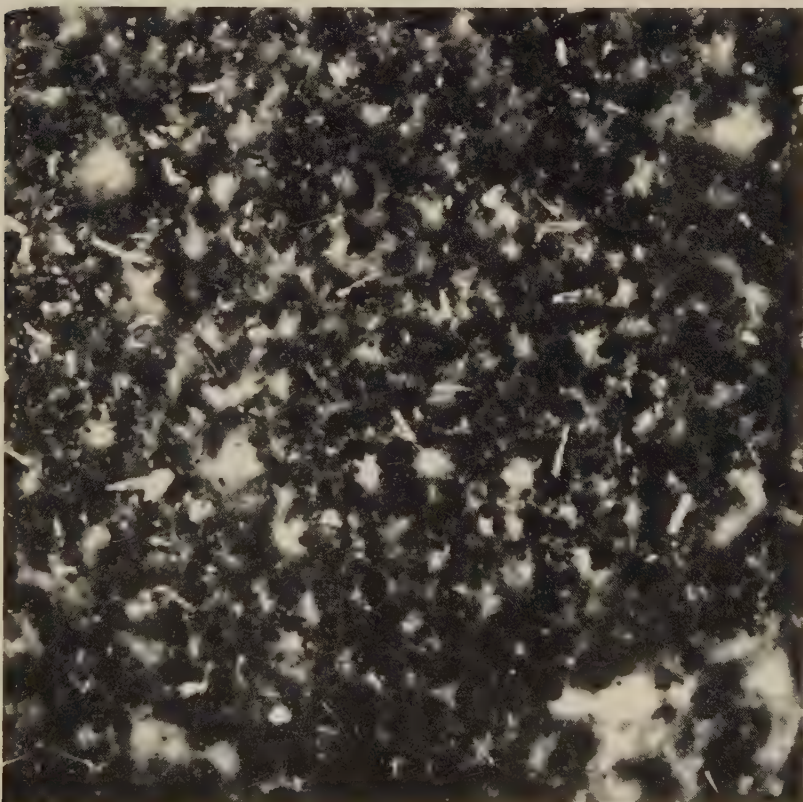
(l'oxyde Fe_3O_4 présente la texture
[110]).



Figure 53 - Fer IRSID oxydé à 525°
et 25 kg/cm².

L'oxyde est entièrement re-
couvert de graphite traversé d'ail-
leurs de houppes et d'excroissances
d'oxyde. × 600

(l'oxyde Fe_3O_4 présente la texture
[110]).



Différentes couches observées dans l'oxyde formé au-dessus de 570°. Influence de la pression et de la composition du métal : 2ème partie II-B-1°.

Figure 54 - Fer IMPHY oxydé à 615° sous 1 kg/cm² sans attaque. × 1 000

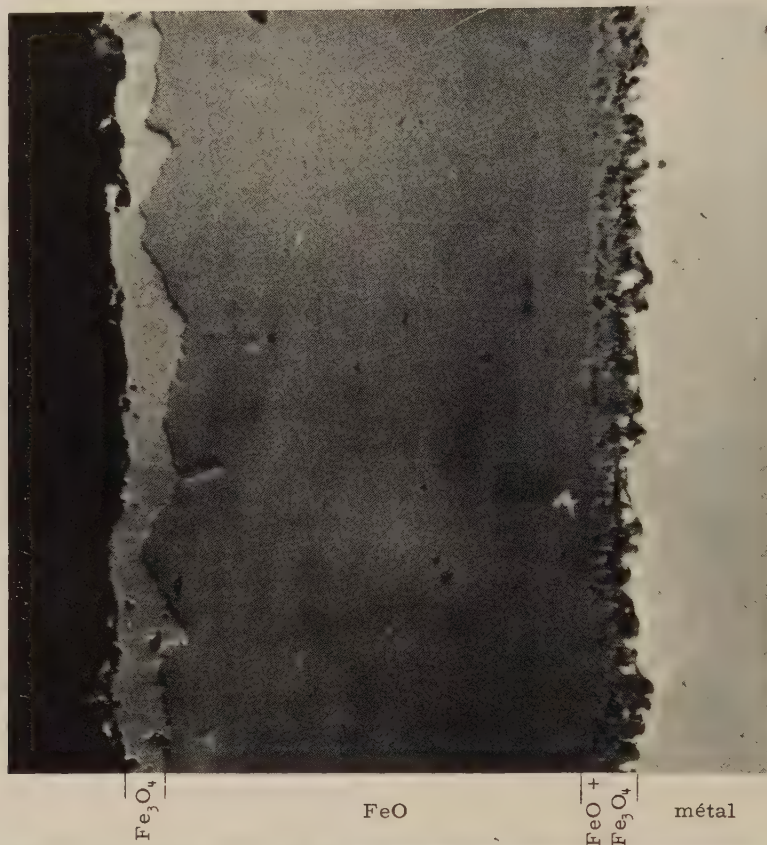
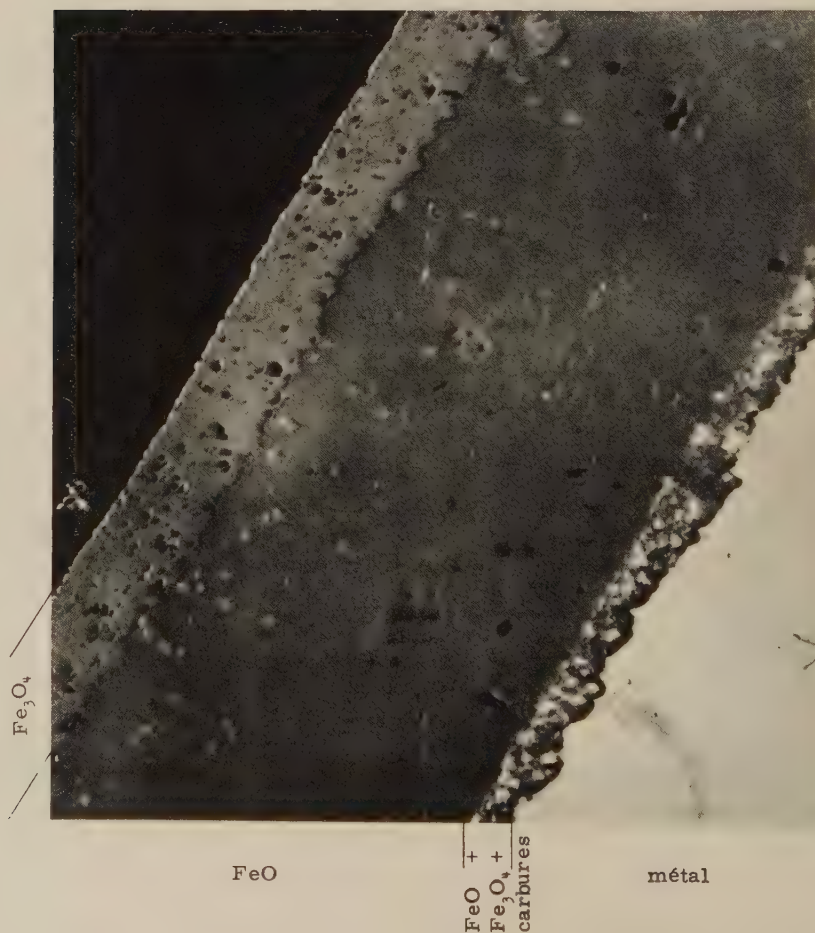


Figure 55 - Fer IMPHY oxydé à 615° sous 16 kg/cm².

La couche externe de magnétite est plus épaisse que dans le cas précédent.

La couche interne contient des carbures représentés ici en blanc.
× 1 000



- une couche intermédiaire de FeO contenant accessoirement quelques précipitations de magnétite;

- une couche interne, d'aspect très divisée formée de FeO riche en Fe_3O_4 précipité au cours du refroidissement; pour les échantillons oxydés sous fortes pressions on y observe des carbures de fer en grande quantité.

Les épaisseurs relatives de ces différentes couches sont indiquées sur le tableau II, résumé des figures 54 à 58.

La précipitation de magnétite à la partie interne de la couche de FeO est due à la présence d'inclusions localisées dans la phase FeO à proximité de l'interface Fe-FeO. En effet plus le fer est chargé en impuretés, plus la couche interne est importante; elle disparaît dans le cas du fer très pur. Ceci confirme une des hypothèses émises par Sach et Jay qui avaient identifié, contre toute attente, un liseré de magnétite précipitée à l'interface Fe-FeO [64].

De plus la couche de Fe_3O_4 augmente avec la pression. Ces remarques expliquent les schémas du tableau II, en particulier la disparition des couches intermédiaires et internes dans les cas extrêmes.

Nous avons déjà dit que, aux premiers instants de la réaction, seul est présent l'oxyde FeO, Fe_3O_4 n'apparaissant que plus tard. Mais ce dernier oxyde se forme plus rapidement à haute pression qu'à basse pression; c'est-à-dire qu'il apparaît dans le premier cas sur une couche de FeO moins épaisse que dans le second. En effet l'oxyde dont la surface est représentée sur la figure 42 par exemple, est uniquement constitué de FeO; il correspond à une expérience effectuée à 1 kg/cm^2 et à une augmentation de masse de 7 mg/cm^2 . Au contraire, un autre échantillon du même métal, oxydé sous 25 kg/cm^2 et correspondant à une augmentation de masse inférieure à 6 mg/cm^2 , est entièrement recouvert de magnétite. Ceci explique que, sur les éprouvettes dont la couche comprend les deux oxydes, l'épaisseur de Fe_3O_4 soit relativement plus grande à haute pression qu'à basse pression.

Nous interprétons qualitativement ce phénomène de la façon suivante. La vitesse de diffusion des ions fer au travers de FeO diminue si l'épaisseur de l'oxyde augmente. La phase Fe_3O_4 apparaîtra lorsque la vitesse d'arrivée des ions fer à l'interface oxyde-gaz sera inférieure à la vitesse de production d'oxygène adsorbé à ce même interface. La magnétite se formant sur une couche de FeO plus épaisse à basse pression qu'à haute pression, deux hypothèses sont possibles : soit que la vitesse de diffusion du fer diminue avec une élévation de pression, soit que l'adsorption augmente avec la pression. La première est peu vraisemblable.

Le phénomène d'adsorption étant probablement du même ordre sur l'oxyde Fe_3O_4 que sur FeO, nous avons là une confirmation supplémentaire de l'influence de la pression sur la vitesse de corrosion du fer et des aciers, influence qui, physiquement, serait due à l'augmentation de l'adsorption superficielle d'oxygène avec la pression, comme nous l'avons supposé au paragraphe I, A, 4°, c en particulier.

2/ Carburation sous hautes pressions

Dans le cas du fer IMPHY et des aciers soumis à l'influence de CO_2 à 16 ou 20 kg/cm^2 , la couche interne est extrêmement riche en cémentite. Non seulement les carbures sont peu ou pas attaqués mais encore leur quantité est supérieure à celle correspondant au volume de métal oxydé figures 60, 62, A, B. Par contre cette zone est dépourvue de toute trace de Fe_3C si l'échantillon est corrodé à la pression atmosphérique figures 59 et 61.

Pour les structures simples (fer IMPHY et acier perlitique globularisé), il est visible que les carbures situés à proximité de la couche d'oxyde ont augmenté de volume (figures 63 à 65).

Enfin dans le cas du fer IRSID très pur, ne contenant évidemment à l'origine aucune trace de carbone, nous avons relevé l'existence de précipités de cémentite localisés en général aux joints de grains (figures 66, C, D).

Alors que dans le cas de l'oxydation par l'air ou par l'oxygène on observe une décarburation des aciers [65], au contraire ces mêmes alliages corrodés par CO_2 sous forte pression sont carburés. Cette carburation paraît importante dans le cas des aciers et du fer IMPHY; pour le fer IRSID très pur elle est, sinon négligeable du moins faible. Il est enfin possible que sous plus faible pression (1 kg/cm^2) il y ait décarburation, mais nous n'avons pas pu mettre ce fait clairement en évidence.

Nous pensons que ces résultats peuvent s'étendre qualitativement à plus basse température. Malheureusement, dans ces conditions, les vitesses d'oxydation sont faibles, le phénomène est moins

Différentes couches observées dans l'oxyde formé au-dessus de 570°. Influence de la pression et de la composition du métal : 2ème partie II-B-1°.

Figure 56 - Acier n°1 - 0,1 % C oxydé à 615° et 1 kg/cm².

La couche interne ne contient pas de carbures. Elle est plus épaisse que dans le cas du fer.

Sans attaque. × 1 000

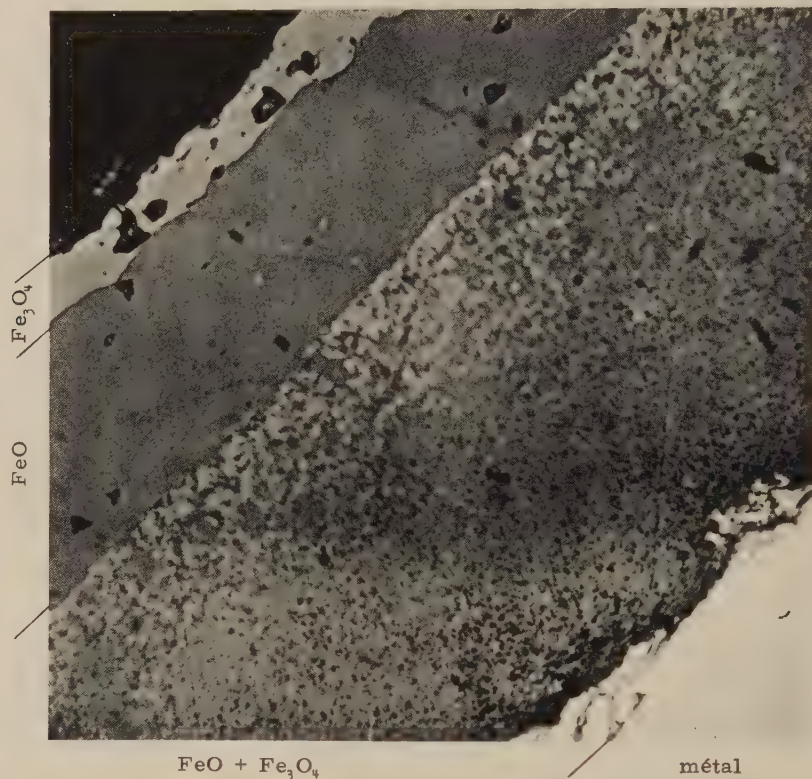
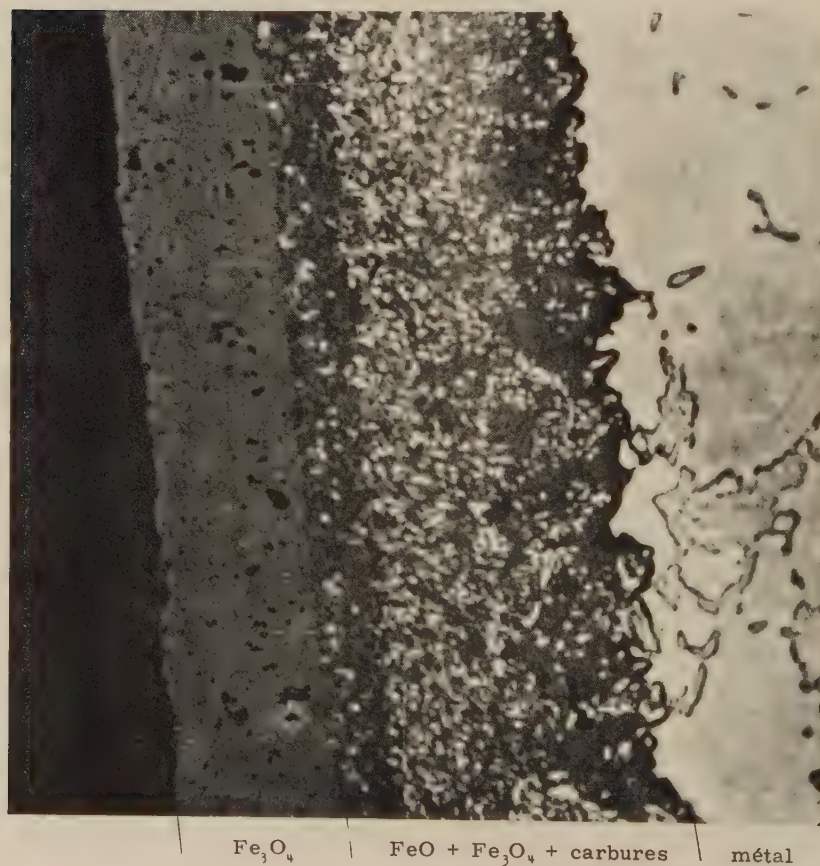


Figure 57 - Acier n°1 - 0,1 % C oxydé à 615° et 16 kg/cm².

La couche de Fe_3O_4 devient plus importante et la couche intermédiaire de FeO a disparu.

La couche interne est riche en carbures représentés ici en blanc.

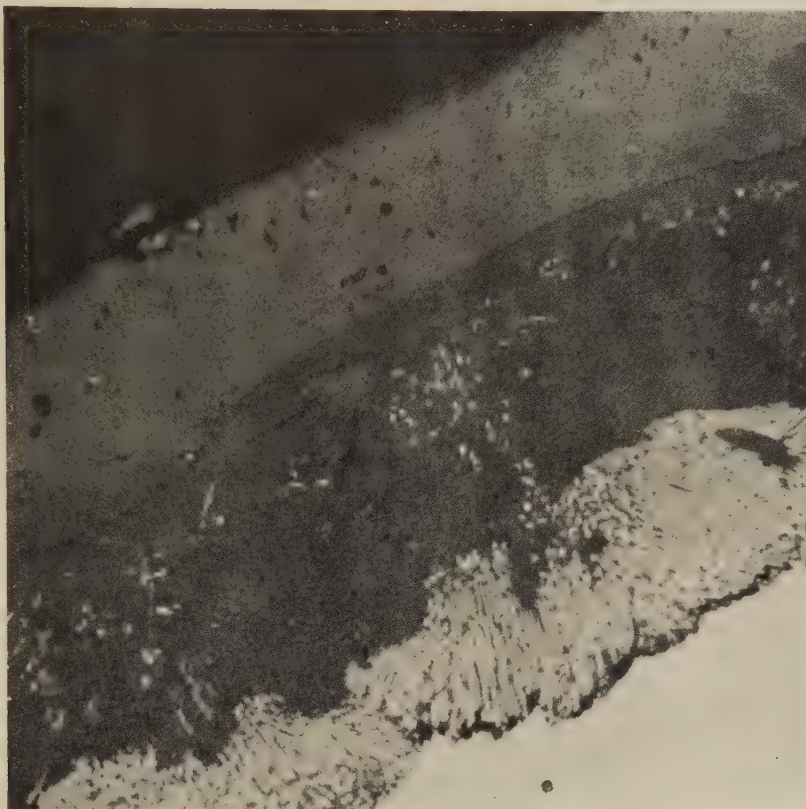
Sans attaque. × 1 000



Différentes couches observées dans l'oxyde formé au-dessus de 570°. Influence de la pression et de la composition du métal : 2ème partie II-B-1°.

Figure 58 - Acier n°3 - 0,98 % C oxydé à 615° et 16 kg/cm².

La couche interne est très riche en carbures. × 1 000



important et nous n'avons pu le déceler par micrographie. Signalons cependant que dans certains cas, pour des essais de longue durée à 500° donc pour des couches d'oxyde, alors suffisamment épaisses, Raine et Moore [10] ont noté une carburation visible de certains aciers.

Notons pour terminer que ces mêmes auteurs ont remarqué une simultanité entre cette carburation et la présence de fentes dans l'oxyde, face au carbure formé. Sans nier ce fait, nous-mêmes ne l'avons pas constaté. Au contraire la figure 67 semble bien indiquer qu'il se forme un carbure sans fissure visible à proximité.

3/ Conclusions

Nous avons déjà noté l'existence de carbone amorphe précipité en surface du fer corrodé à haute pression et basse température [61] (paragraphe II, A, 3°, deuxième partie). Ce carbone superficiel n'est plus visible dans le cas des aciers. Nous venons de remarquer que la carburation du fer très pur semble moins importante et plus localisée que celle des aciers.

Le carbone précipiterait dans tous les cas, à la surface externe de l'oxyde; il proviendrait de la dissociation de l'oxyde de carbone suivant l'équilibre $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ favorisé vers la formation de carbone par une augmentation de pression. Ce carbone diffuserait au travers de l'oxyde et entrant en solution dans la ferrite, la phase carbure augmenterait suivant le diagramme Fe-Fe₃C; nous n'observerons plus de carbone à la surface externe des oxydes formés sur les aciers. Au contraire dans le cas du fer très pur ne contenant pas de germes de carbure, la formation de cémentite est alors plus difficile et la diffusion du carbone est freinée. Il ne pourra plus traverser l'oxyde en totalité et nous en observerons à la surface externe.

Sous basse pression, la décomposition de CO est moins importante; la masse de carbone déposée est plus faible. Sa diffusion est donc plus lente. Si la vitesse de carburation de l'acier est plus faible que la vitesse d'oxydation des carbures, ces derniers sont oxydés de la même façon que lors d'oxydations par l'air. Nous n'observerons plus de cémentite dans la couche d'oxyde. Il est même possible d'imaginer une décarburation.

Figure 59 - Fer IMPHY oxydé à 615°
sous 1 kg/cm².

La couche interne ne contient
pas de carbure.

Attaque picrate de soude.
x 1 800



Figure 60 - Fer IMPHY oxydé à 615°
sous 16 kg/cm².

La couche interne est très
riche en carbures représentés ici
en noir.

Attaque picrate de soude.
x 1 800

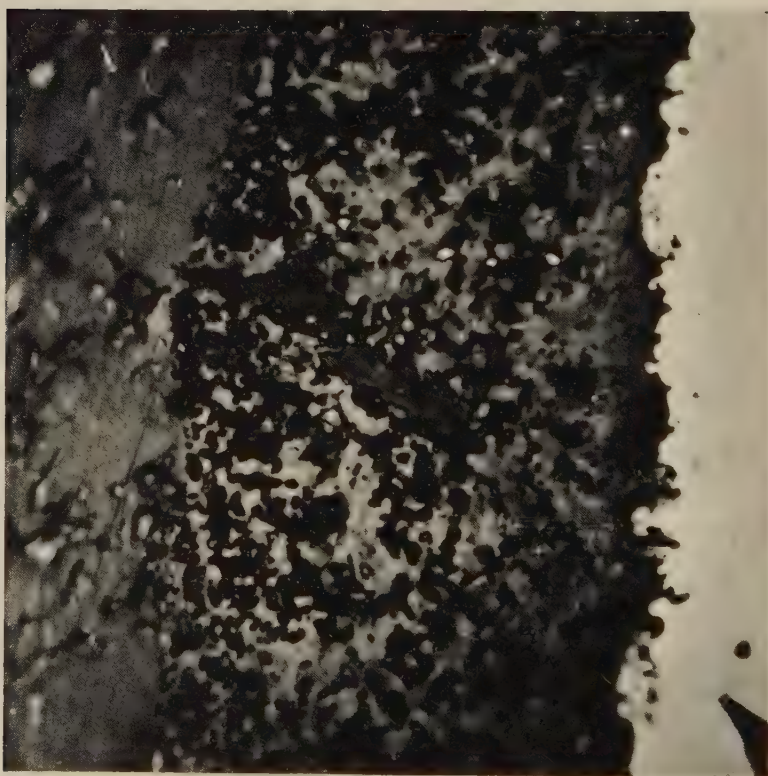


Figure 61 - Acier n°1 - 0,1 % C
oxydé à 615° et 1 kg/cm².

Couche interne composée de
FeO et Fe₃O₄ mais dépourvue de
carbures.

Sans attaque. × 1 800

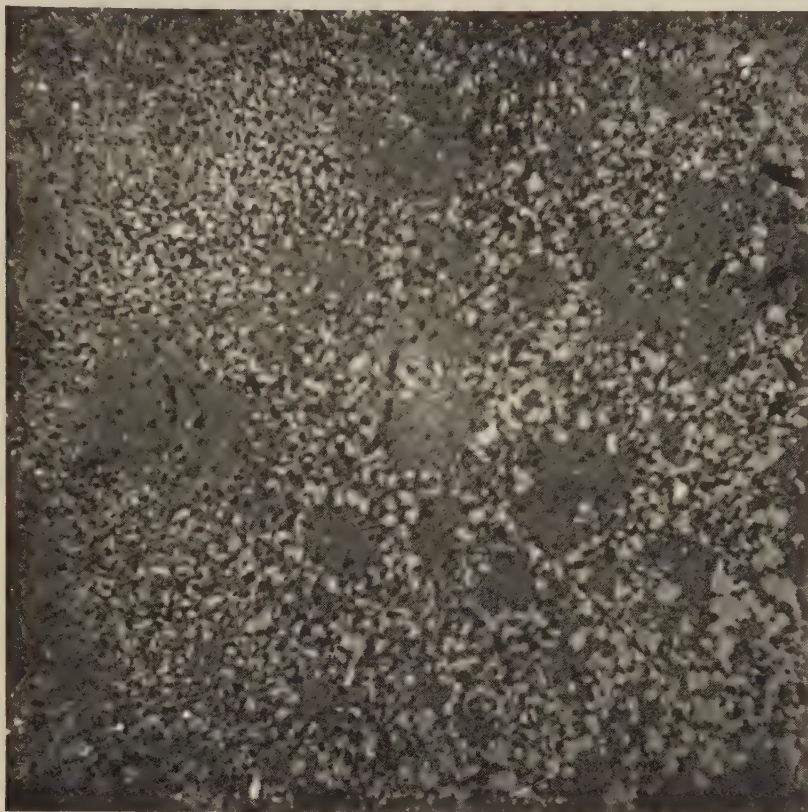


Figure 62 - Acier n°1 - 0,1 % C
oxydé à 615° et 16 kg/cm².

Couche interne riche en car-
bures représentés ici en blanc.

Sans attaque. × 1 800

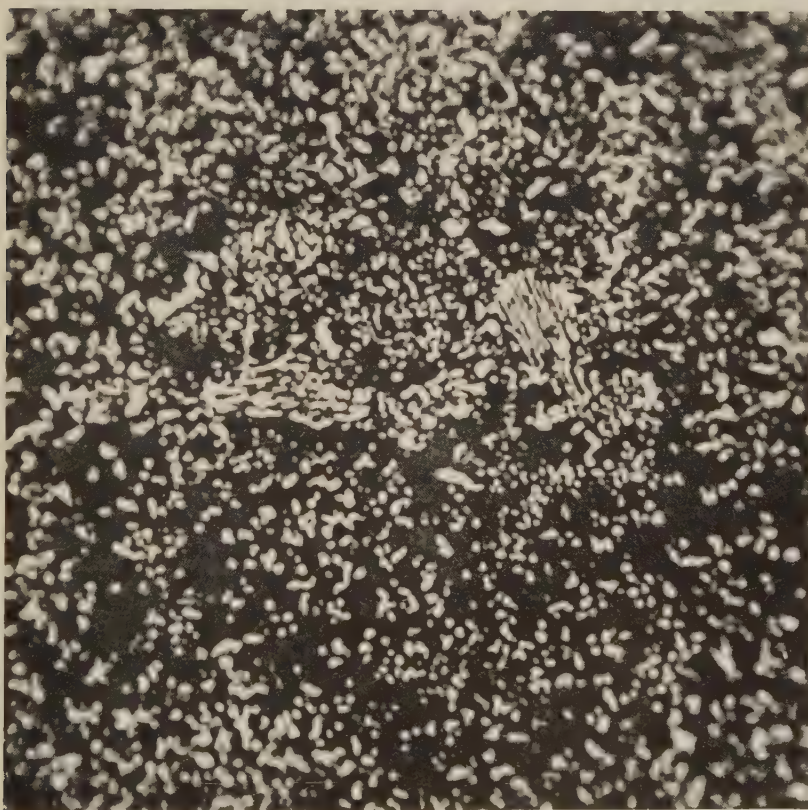


Figure 63 - Fer IMPHY oxydé à 615°
et 1 kg/cm².

Coupe d'un échantillon dans son
ensemble. Il n'y a pas de carbu-
ration visible.

Attaque picrate de soude. × 90

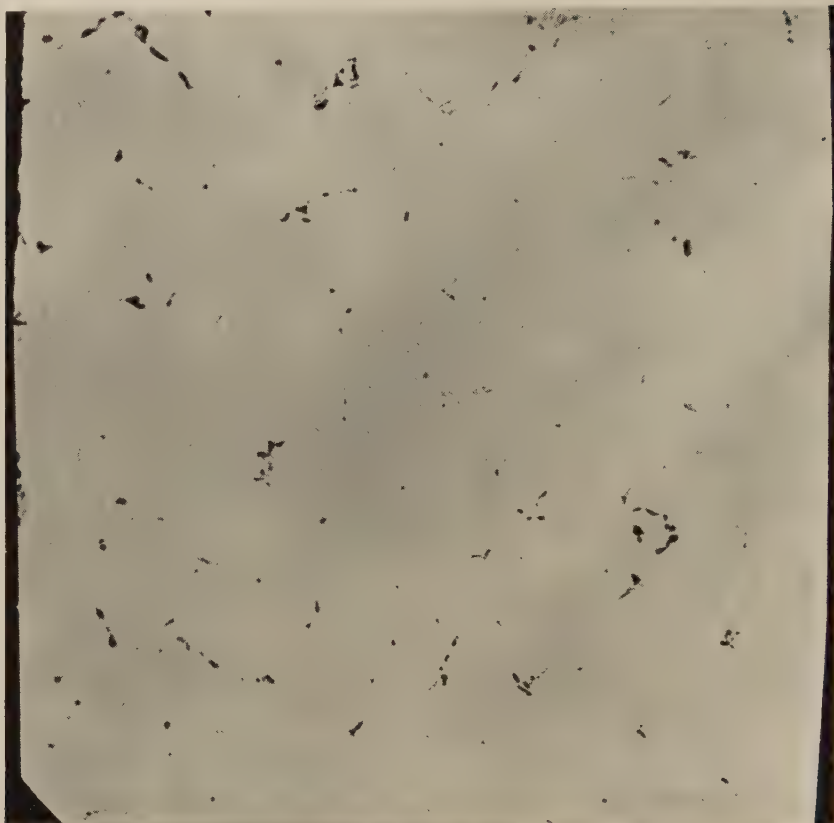


Figure 64 - Fer IMPHY oxydé à 615°
et 16 kg/cm².

Coupe d'un échantillon dans son
ensemble. Les carbures situés à
proximité de l'oxyde ont augmenté
de volume.

Attaque picrate de soude. × 90



Figure 65 - Acier à 0,98 % Carbone.
Globularisé.

Après traitement à 615° et 16 kg/cm^2 les carbures situés à proximité de l'oxyde ont augmenté de volume.

Attaque picrate de soude.

$\times 1\ 800$

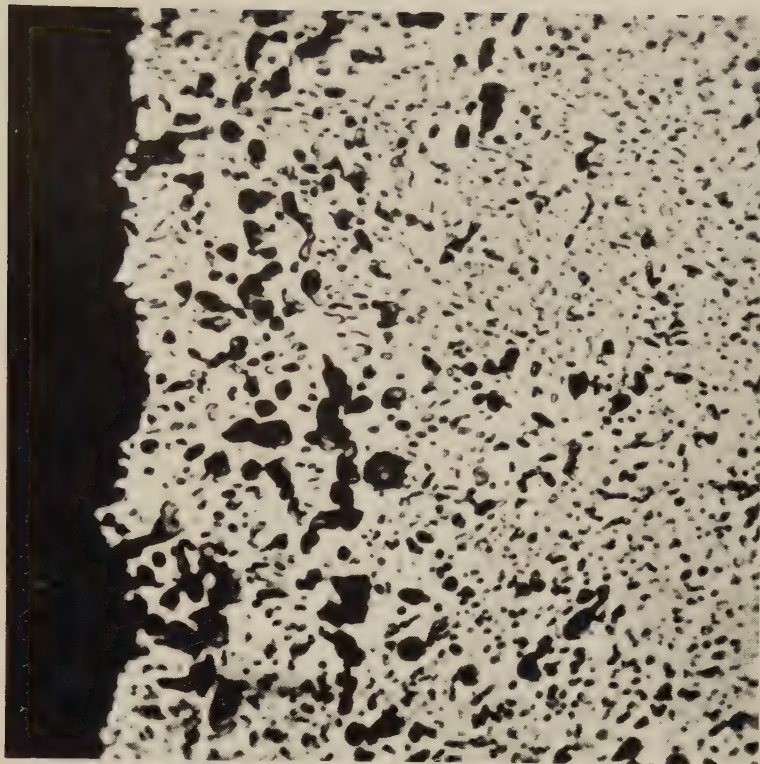


Figure 66 - Fer IRSID corrodé à 615° et 16 kg/cm^2 .

Carburation importante si le joint de grain est très incliné sur l'interface métal oxyde.

Sans attaque.

$\times 2\ 200$

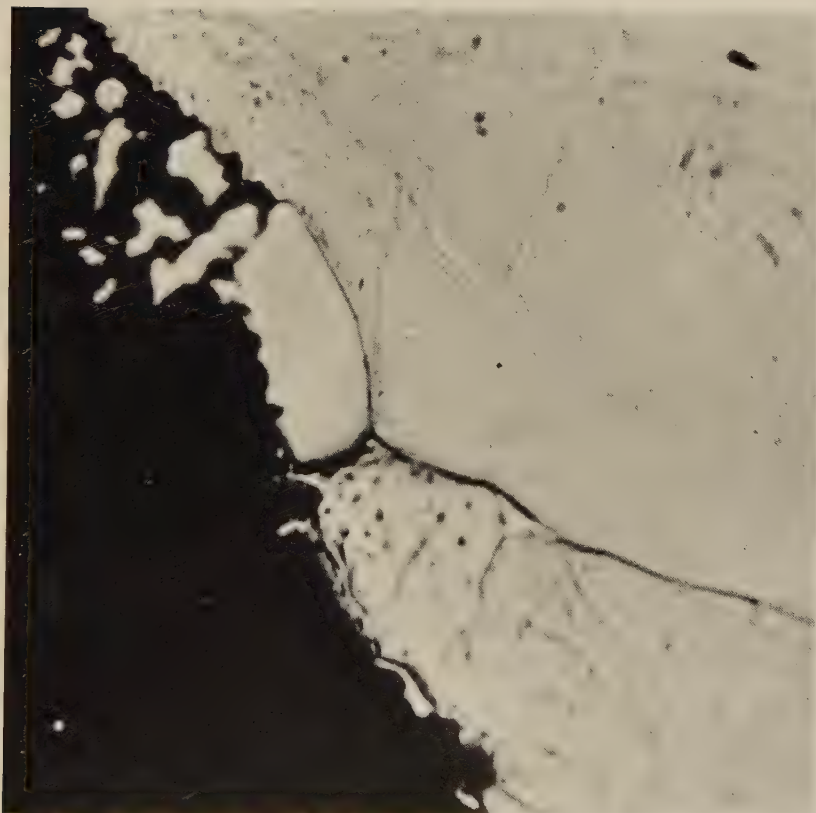


Figure 67 - Fer IRSID oxydé à 615° et 16 kg/cm².

La formation de carbures n'est pas liée à la présence de fentes dans l'oxyde.

Sans attaque.

× 600



III - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1/ Nature des oxydes obtenus

Nous avons opéré à l'aide d'un diffractomètre à compteur équipé d'un monochromateur à cristal de quartz courbe. Nous utilisons le rayonnement monochromatique de la longueur d'onde caractéristique du fer K_{α} .

Sauf dans le cas des aciers à 13 et 18 % de chrome, pour les essais réalisés en dessous de 570°, nous avons toujours identifié l'oxyde Fe_3O_4 du type spinel et lui seul. Nous avons même vérifié par diffraction des rayons X, qu'à 520° et sous une pression de 1 kg/cm² de CO_2 , il ne se formait que de la magnétite.

Par contre, si au cours d'une expérience, il se produit dans notre appareil une fuite notable, d'où une entrée d'air appréciable, l'échantillon est recouvert d'une couche veloutée rouge composée de Fe_2O_3 . Ceci explique sans doute les résultats de certains auteurs. Nous pensons qu'au cours de l'oxydation par CO_2 il n'existe que la magnétite quelle que soit la pression, bien que nous n'ayons pu réellement le prouver que pour les essais réalisés à 1 kg/cm².

Sur les aciers au chrome faiblement alliés ou les aciers au cuivre ou à l'aluminium nous n'avons jamais pu mettre en évidence l'existence d'une deuxième phase ou même une variation du paramètre de la magnétite. Remarquons cependant que la mesure précise du paramètre est très difficile dans ces conditions. En effet les contraintes existant dans l'oxyde introduisent des erreurs notables par déformation anisotrope. On pouvait espérer mesurer la maille de l'oxyde décollé du métal. Mais cette opération introduit un écrouissage sensible; les raies de diffraction deviennent floues et toute mesure sérieuse est illusoire. D'un autre côté un recuit ultérieur supprimant ces déformations internes risque de changer la nature des composants. Enfin le refroidissement, même rapide, après oxydation peut modifier la composition des oxydes. Ceci explique notre échec pour déterminer par radiocristallographie en particulier, la raison de l'effet protecteur de l'aluminium.



Fig. A — Acier à 0,98 % C oxydé à 615 °C et 16 kg/cm². Zone interne d'oxyde très riche en carbures. Attaque au picrate de soude. $\times 600$.



Fig. B — Acier à 0,98 % C oxydé à 615 °C et 16 kg/cm². Zone interne très riche en carbures. $\times 1200$.

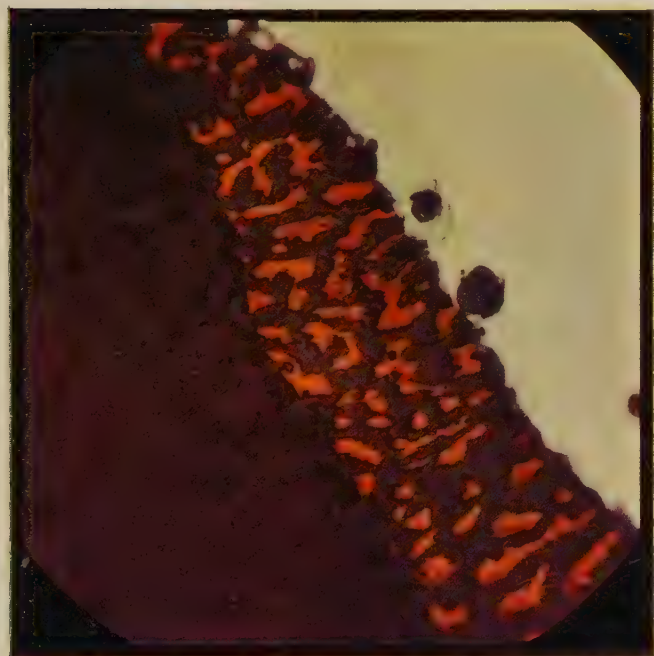


Fig. C — Fer pur oxydé à 615 °C et 16 kg/cm². Précipitation localement importante de carbure de fer. Attaque au picrate de soude. $\times 1100$.

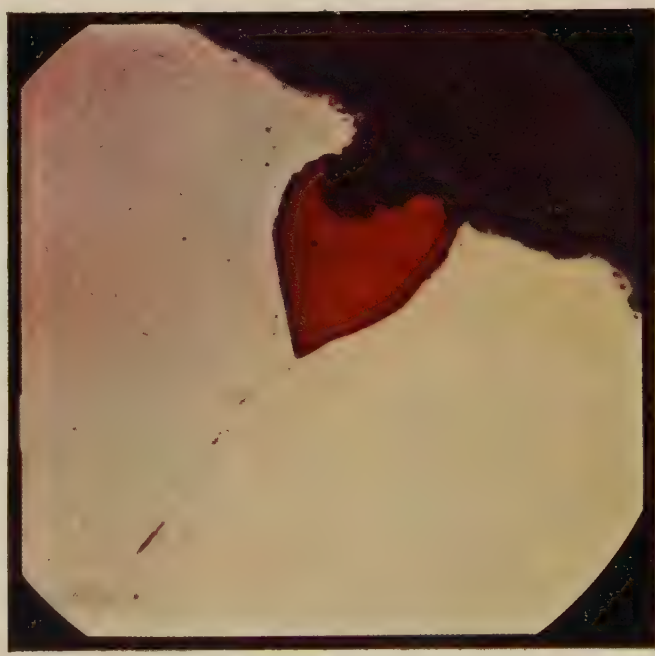


Fig. D — Fer pur oxydé à 615 °C et 16 kg/cm². Précipitation de carbures le long des joints de grain. Attaque au picrate de soude. $\times 1100$.

Au-dessus de 570°, il existe en plus de la magnétite, une phase cubique identifiée comme étant l'oxyde FeO.

Par contre une remarque s'impose à ce sujet. Les raies de diffraction correspondant aux plans cristallographiques (200) et (400) de cette phase FeO sont dédoublées; et nous avons observé une raie supplémentaire. Le tableau III résume nos résultats.

Nous avons pensé qu'il pouvait s'agir de la transformation martensitique signalée par Collongues [4], [66]. Cependant plusieurs difficultés se présentent; d'une part les essais de Collongues indiquent que la transformation envisagée se produit sur des oxydes ferreux formés à une température supérieure à 680°, alors que le protoxyde que nous étudions s'est édifié à 615°; d'autre part les raies de diffraction enregistrées ne coïncident pas avec l'interprétation donnée par Collongues. Nous ne pouvons donner d'explication valable à ce phénomène.

2/ Epitaxie métal-oxydes

Sur une tôle mince de fer laminé à froid, donc fortement orientée telle que le plan (100) du fer soit parallèle au plan de laminage et la direction [110] à l'axe de laminage. Nous avons vérifié les relations d'épitaxie classiques entre le plan (100) du fer et les oxydes Fe₃O₄ et FeO, relations déjà connues dans le cas d'oxydation par l'oxygène [67], [44], [24].

Nous avons en effet :

$$(100)_{Fe} // (100)_{Fe_3O_4} \text{ et } [100]_{Fe} // [110]_{Fe_3O_4}$$

et

$$(100)_{Fe} // (100)_{FeO} \text{ et } [100]_{Fe} // [110]_{FeO}.$$

Nous n'avons pas déterminé les relations d'épitaxie pour les autres plans du fer mais il est très probable qu'elles ne sont absolument pas modifiées par le fait que nos échantillons soient oxydés par CO₂.

3/ Orientation de la couche de Fe₃O₄

Nous avons été conduits à étudier l'orientation de l'oxyde Fe₃O₄. Nous avons toujours opéré par diffraction des rayons X sur des échantillons massifs. Nous avons utilisé le rayonnement caractéristique du fer K_α.

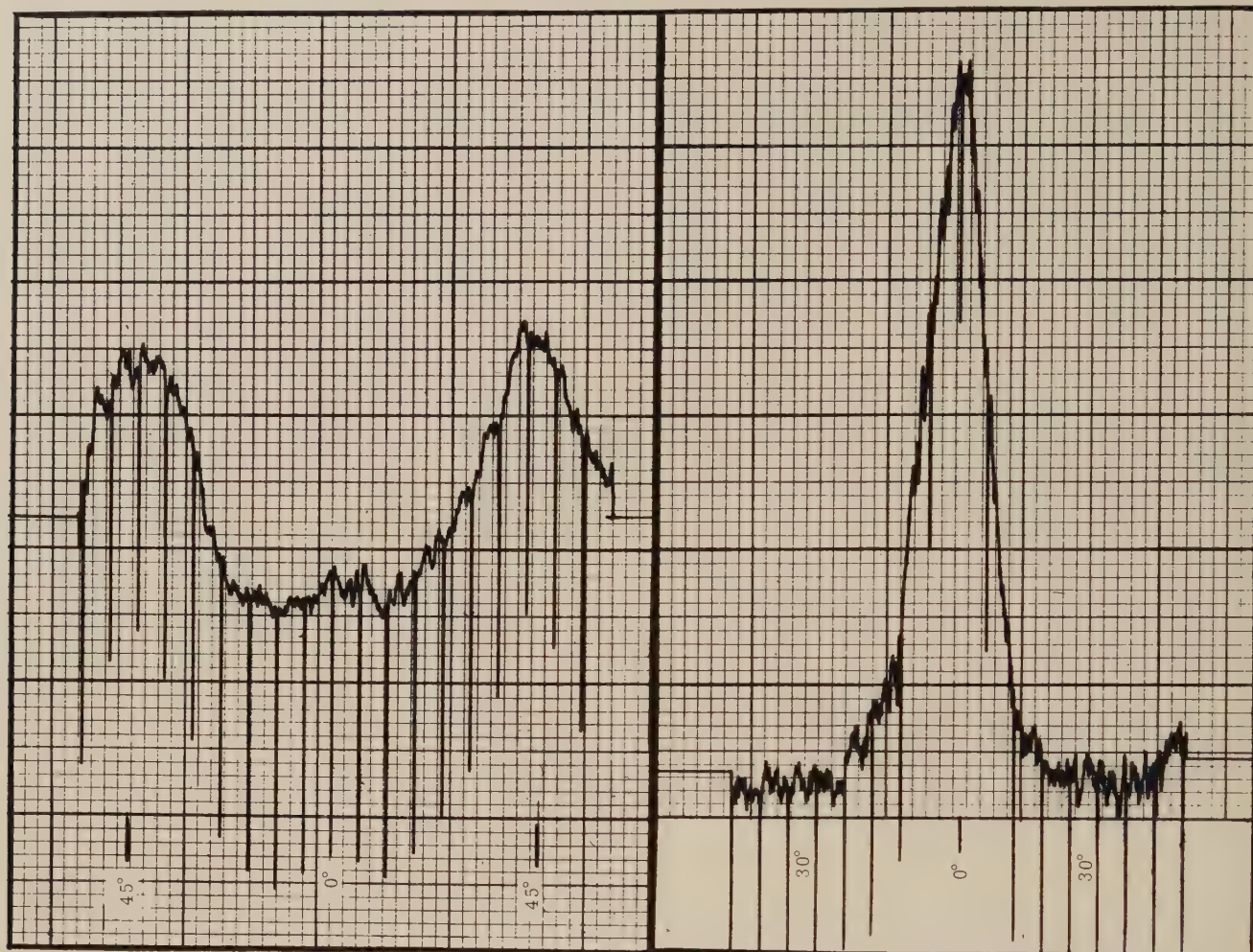
Une partie de cette étude a été faite par une méthode du type Debye et Sherer en utilisant un échantillon fixe peu incliné par rapport au faisceau incident et en étudiant la ponctuation des raies de diffraction enregistrées sur une chambre photographique haute. Ce procédé ne donne que des résultats qualitatifs. Des renseignements plus précis ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre à compteur suivant la méthode décrite par Guinier entre autres [68], [69]. Le porte-échantillon, réalisé par nos soins, permet deux mouvements de rotation, l'un autour de l'axe intersection du plan de l'échantillon et du plan déterminé par le faisceau incident et la fenêtre du compteur, l'autre autour de l'axe perpendiculaire à l'échantillon au point d'incidence du pinceau de rayons X.

En calant le compteur sur une raie de diffraction déterminée on peut, en déplaçant l'échantillon successivement suivant l'un et l'autre de ces deux mouvements, explorer la calotte supérieure de la sphère des pôles jusqu'à un angle d'inclinaison de 50 à 55°; on a montré [70] que en employant cette méthode les intensités enregistrées étaient valables sans correction. Lorsqu'il s'agit de textures de révolution autour de la normale à l'échantillon, une seule rotation autour du premier de axes déterminés plus haut permet de décrire un grand cercle de la figure de pôle, et ceci suffit pour caractériser l'orientation étudiée. C'est par ce moyen que nous avons tracé la figure 5 (paragraphe III, 4°, a de la première partie).

En ce qui concerne notre étude de la magnétite, excepté une première zone en épitaxie avec le métal sous-jacent, nous avons remarqué que la couche de Fe₃O₄ était orientée et présentait une texture fibreuse caractérisée par un axe cristallographique perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Lors d'expériences dans la vapeur d'eau et même le gaz carbonique [11], certains auteurs ont déjà noté la présence d'une couche orientée, caractérisée par un axe [100] de Fe₃O₄ perpendiculaire au métal. En général, ils ont attribué ce fait à la diffusion au travers de l'oxyde.

Figure 68 - Existence de deux textures possibles pour la magnétite. Relation entre ces orientations et la présence de carbone à la surface de l'oxyde. 2ème partie III-3°.

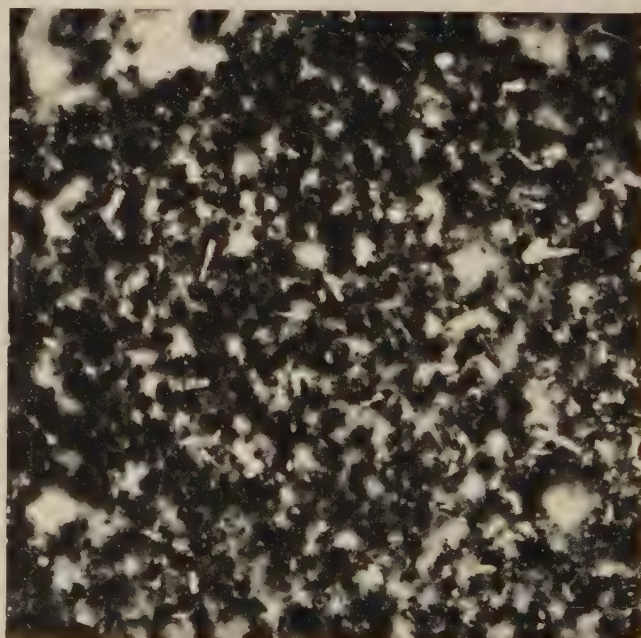


Intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle du plan (110) avec la surface de l'échantillon.

Texture [100]



Texture [110]



Aspect superficiel de chacun des échantillons correspondant aux deux orientations.

- Oxyde sans carbone visible -

- Oxyde recouvert de carbone -

Au cours de nos essais, nous avons mis en évidence l'existence de deux textures de fibre différentes, caractérisées soit par un axe [100] soit par un axe [110] perpendiculaire à la plaque [61] figure 68. L'une ou l'autre se produisant suivant la température et la pression de l'oxydation. Nous avons vérifié qu'il s'agit bien d'orientation présentant une symétrie de révolution autour de la normale à l'échantillon. La figure 68 montre que ces textures sont relativement très précises et bien définies puisqu'en général 90 % des normales sont situées dans un cône dont l'angle d'ouverture est inférieur à 12°.

L'épaisseur de cette couche orientée peut atteindre 30 microns. Nous n'avons pas d'échantillons pour lequel l'épaisseur de magnétite soit supérieure et ne pouvons décider si au-delà il se forme une couche désorientée comme pour l'oxydation par l'oxygène [72].

Dans le cas du fer pur, nous avons remarqué une concomitance entre la présence de carbone à la surface de l'oxyde et l'existence de la texture [110] figure 68. Ce phénomène persiste même pour des essais réalisés dans l'autoclave, alors que le carbone est visible pour des conditions expérimentales différentes. Cette relation n'est donc probablement pas une coïncidence.

Pour les expériences faites dans la thermobalance, on peut déterminer les zones d'existence de ces deux orientations en fonction de la température et de la pression, figures 69 à 71. Sur la figure 69 la discontinuité à 570° est probablement due à l'apparition de la phase FeO et à la brusque variation de la vitesse d'oxydation à ce moment, donnant lieu à un dépôt de carbone plus important (paragraphe II, A, 3°, deuxième partie). Par contre nous n'expliquons pas alors que cette cassure n'existe pas pour les aciers et le fer IMPHY; peut-être la vitesse de corrosion change-t-elle de façon moins importante ? En effet la courbe de séparation est tout à fait régulière. Notons de plus qu'elle varie dans le même sens que les courbes isoconcentration de l'équilibre $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$.

Tout ceci nous laisse penser que l'existence de la texture [100] ou [110], l'équilibre de dissociation de CO et la présence de carbone à la surface de l'oxyde sont étroitement liés.

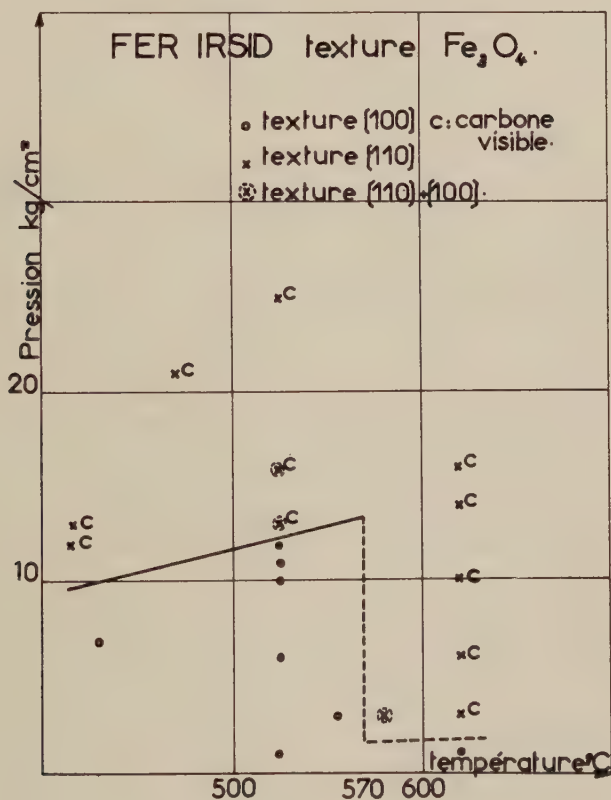


Figure 69

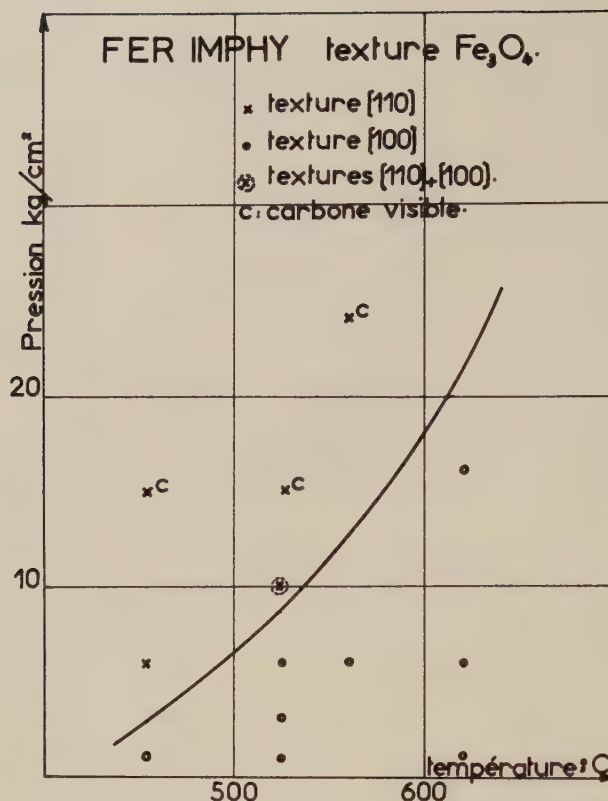


Figure 70

Nous n'avons pas pu interpréter ce phénomène d'orientation de la magnétite, mais nous le croyons très important car il doit être une des manifestations du véritable mécanisme de l'oxydation par CO_2 .

Pour terminer, notons que ce phénomène d'orientation de la magnétite est une dernière preuve, mais extrêmement nette, de l'influence de la pression sur la corrosion du fer et des aciers par l'anhydride carbonique.

4/ Paramètre et contraintes de l'oxyde Fe_3O_4

Voulant mesurer avec précision le paramètre de l'oxyde Fe_3O_4 , nous nous sommes aperçus que les résultats obtenus étaient différents suivant l'angle que faisait le plan cristallographique réflecteur avec la normale à l'échantillon. Ceci est normal car il existe dans la couche des contraintes de compression latérales. Nous avons donc été conduits, pour mesurer le paramètre de la magnétite, à décoller l'oxyde, à le réduire en poudre et à le recuire avant de réaliser le cliché de diffraction.

Nous avons opéré par deux méthodes différentes en utilisant soit un diffractomètre à compteur, soit un montage photographique Seeman-Bohlin. Avec le goniomètre nous avons fait les mesures sur deux raies symétriques en tournant dans le même sens; ceci corrige l'erreur de zéro et en partie la "traînée" du compteur. Nous avons toujours utilisé le rayonnement K_α du fer et des raies en retour. Une extrapolation du type de celle de Bradley et Jay permet de corriger les principales erreurs.

Compte tenu de ces précautions, pour un oxyde formé sur plusieurs échantillons d'acier au carbone et de fer, nous avons trouvé pour paramètre du Spinel Fe_3O_4 : $8,397, \pm 0,0005 \text{ \AA}$. Sur ce point nous sommes en accord avec certains auteurs [73], [74], mais en désaccord flagrant avec certains autres [75], [76], [4]. Signalons cependant que l'oxyde n'est pas obtenu de la même façon par les différents expérimentateurs.

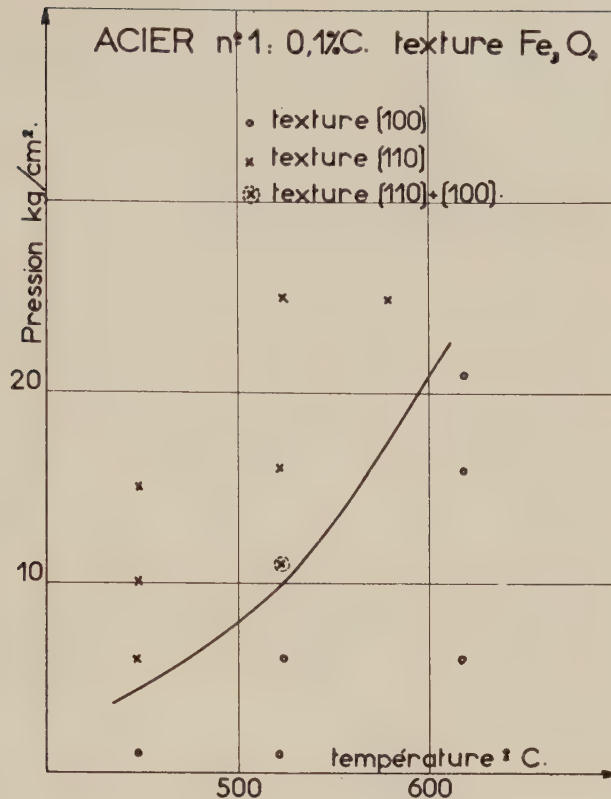


Figure 71

La même mesure faite sur un oxyde encore adhérent au métal nous donne une valeur de $8,401 \text{ Å}$ pour le paramètre de la magnétite.

On peut admettre en première approximation que la couche d'oxyde est soumise à un régime de compression isotrope dans son plan. De ces résultats nous pouvons alors tirer la contrainte de compression de l'oxyde :

En prenant $E = 0,15 \cdot 10^4 \text{ kg/mm}^2$ [77] on trouve à la compression : $\sigma = 1,4 \text{ kg/mm}^2$.

Cette contrainte est relativement plus faible que celle calculée par Moreau et Cagnet. Nous pensons qu'elle se produit uniquement au refroidissement et cela explique la bonne tenue de cette couche magnétique.

Remarquons pour terminer qu'il faut prendre de grandes précautions si l'on veut mesurer de façon précise le paramètre d'un oxyde formé par oxydation d'un échantillon massif. Les déformations existant dans la couche peuvent entraîner des erreurs appréciables.

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

I - METHODE EXPERIMENTALE

La première partie de nos travaux consiste donc à définir une méthode expérimentale suffisamment précise et reproductible. A cette fin nous avons été conduits à réaliser et à mettre au point une des premières thermobalances fonctionnant sous pression. Rappelons rapidement ses principales caractéristiques :

- charge : 10 g
- sensibilité : 1/10 mg
- fidélité : meilleure que 0,20 mg en 50 heures
- pression : entre 5.10^{-1} mm de mercure et 30 kg/cm^2
- température : jusqu'à 700°
- enregistrement optique par suiveur de spot.

Grâce à cet appareil et à un mode de préparation de nos échantillons très précis et parfaitement déterminé, la dispersion de nos essais est inférieure à 5 %.

II - TEMPERATURES INFERIEURES A 570°

Entre 400 et 570° les courbes d'augmentation de masse enregistrées étant paraboliques, le phénomène est contrôlé par la diffusion au travers d'une couche d'oxyde Fe_3O_4 compact.

Nous pensons que l'oxydation commence toujours à partir d'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde. Cet oxygène est produit par la dissociation de CO_2 en CO et O adsorbé [14]. D'autre part à proximité de l'interface gaz-oxyde, nous supposons que l'oxyde de carbone formé se décompose suivant l'équilibre de dissociation $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$; l'existence de cet équilibre est confirmée par le fait que dans tous les cas nous avons identifié du CO dans les gaz résiduels après oxydation et du carbone dans ou sur la couche d'oxyde. Sur certains alliages la quantité de carbone déposée suit qualitativement les déplacements de l'équilibre en question, c'est-à-dire que cette quantité augmente avec la pression et diminue si la température croît.

Une série d'essais réalisés soit avec de l'anhydride carbonique seul soit avec des mélanges CO_2 -A nous a permis de montrer que dans nos conditions expérimentales la vitesse de corrosion augmente avec la pression de gaz oxydant. Cette conclusion est en contradiction avec les résultats antérieurs de plusieurs expérimentateurs.

De façon plus précise, la réaction est contrôlée par la diffusion au travers de la couche de Fe_3O_4 ; cette diffusion étant due en proportions différentes au déplacement, sans doute intercristallin, des atomes d'oxygène et au déplacement des ions fer. Dans le cas des grandes vitesses d'oxydations, c'est-à-dire pour les fers d'une part et les aciers oxydés sous haute pression d'autre part, la diffusion du fer serait négligeable devant celle de l'oxygène. Le phénomène est alors lié à l'adsorption superficielle. Compte tenu de l'équilibre de dissociation de CO on peut montrer que le coefficient K_1 caractéristique de chaque cinétique doit être proportionnel à $P^{1/2}$. L'expérience confirme ce résultat.

Pour les aciers oxydés à basses pressions, la diffusion de l'oxygène est ralentie par les impuretés et la faible adsorption. La diffusion des ions fer, ou des "trous positifs" deviendrait alors le phénomène important et la pression aurait une influence plus faible que dans le cas précédent. Nous l'avons vérifié expérimentalement.

Cette interprétation met en évidence le rôle très important joué par les conditions expérimentales et les impuretés contenues dans les alliages. En particulier la vitesse de passage des gaz peut modifier de façon importante la réaction de dissociation de CO qui très probablement ne peut avoir lieu qu'à proximité de la couche adsorbée. Ceci explique les divergences entre les auteurs. Nous-mêmes avons enregistré des changements quantitatifs en utilisant un autre appareil. C'est pour cette raison que nous tenons à préciser que nos résultats expérimentaux ne sont absolument valables que dans les conditions expérimentales très précises qui sont les nôtres. On peut même facilement imaginer que dans certains cas l'influence de la pression passe inaperçue. C'est enfin là, une des différences fondamentales entre l'oxydation par l'oxygène et l'oxydation par l'anhydride carbonique.

En ce qui concerne l'influence des éléments d'addition, par rapport aux fers, l'ensemble des impuretés contenues dans les aciers diminue la vitesse d'oxydation. Par rapport à un acier à bas carbone, de faibles additions de cuivre, de chrome ou d'aluminium, de même que l'augmentation de la teneur en carbone accélèrent la corrosion. Ce n'est que pour des pourcentages plus élevés en chrome ou en aluminium que l'effet protecteur de ces éléments devient sensible, surtout pour le chrome. En résumé, parmi les aciers peu chargés en additions, les aciers doux semblent être ceux qui résistent le mieux à la corrosion par CO_2 .

Remarque - Signalons cependant que les couches d'oxyde obtenues ne dépassent pas une épaisseur de 30 microns et il n'est pas impossible que pour des couches plus épaisses, des fentes se produisent et modifient l'allure du phénomène.

III - TEMPERATURES SUPERIEURES A 570°

Les cinétiques d'oxydation sont anormales, ceci étant dû en grande partie à la formation de fentes dans la couche d'oxyde composé de FeO et Fe_3O_4 . Il est alors difficile de tirer de ces essais des conclusions quantitatives. Cependant il est encore visible qu'une augmentation de pression accélère la réaction.

Nous avons noté que la couche de Fe_3O_4 n'apparaît sur la couche de FeO qu'après un certain temps d'oxydation. Ceci nous a permis de voir de belles cristallisations d'oxyde ferreux. La magnétite se forme à basse pression sur une couche de FeO plus épaisse qu'à haute pression. Ceci est dû à la variation de l'adsorption en fonction de la pression et constitue une confirmation de certains de nos résultats. L'épaisseur relative des deux oxydes serait donc variable en fonction du temps de la pression et de la composition du métal oxydé.

Nous avons enfin étudié un phénomène de carburation lors de corrosions sous haute pression. Il a été expliqué en le reliant à l'existence de carbone à la surface des échantillons.

IV - PROBLEMES DIVERS

Certains faits précis ont été observés mais n'ont pu être expliqués.

Il s'agit d'abord de raies de diffraction supplémentaires enregistrées lors d'études par les rayons X de l'oxyde FeO .

D'autre part dans la couche de magnétite, nous avons mis en évidence l'existence possible de deux textures caractérisées soit par un axe $[100]$ soit par un axe $[110]$ perpendiculaire à la surface du métal. L'une ou l'autre de ces orientations se produit suivant la température et la pression de l'expérience. Ce phénomène nous a paru extrêmement important et à notre connaissance il n'avait jamais été signalé. Nous avons montré qu'il existait une relation entre l'existence de ces textures, la précipitation de carbone à la surface de l'oxyde et la réaction de dissociation de l'oxyde de carbone. Nous n'avons malheureusement pas trouvé d'interprétation sûre à ces résultats, mais nous pensons qu'ils peuvent être très importants pour une étude du mécanisme de l'oxydation par CO_2 .

Enfin et tout à fait accessoirement, nous avons étudié la précipitation de graphite se produisant à la surface des aciers hypereutectoïdes lors de recuits sous vide. Nous avons confirmé les résultats de travaux effectués en Angleterre à peu près à la même époque et indépendamment de nous; nous y avons apporté quelques précisions, et nous pensons que certains points restent encore à éclaircir à ce sujet; notamment en ce qui concerne le comportement cristallographique du graphite précipité.

V - CONCLUSIONS

Un des points principaux de notre étude consistait à étudier l'influence de la pression de CO_2 sur la vitesse de corrosion du fer et des aciers. Nous avons montré que cette influence n'était pas négligeable et le faisceau de preuves expérimentales que nous avons pu fournir est important : résultats de cinétiques enregistrés à la thermobalance, aspect micrographique, précipitation superficielle de carbone, carburation du métal, texture de la couche de magnétite. Tous ces phénomènes sont sans aucun doute modifiés par une variation de la pression de CO_2 .

Nous sommes persuadés que le phénomène d'oxydation par l'anhydride carbonique est tributaire de réactions locales à l'interface gaz-oxyde. C'est là une des différences fondamentales existant entre l'oxydation des métaux par l'oxygène et l'oxydation par l'anhydride carbonique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PORTEVIN A., PIETET E. et JOLIVET H. - Rev. de Met. (1934). 31, 22.
- [2] BASTIEN P. et COLOMBIE M. - Communication aux Journées d'Automne de la Métallurgie 1961. A paraître.
- [3] CHAUDRON G. - Annales de Chimie (1921). 21, 219.
- [4] COLLONGUES - Thèse Paris 1954. Publications Sci. et Tech. du Ministère de l'Air (1957) n°324.
- [5] MARSON, COBB et ANGUS - J. Soc. Chem. Ined. (1927). 25, 61.
- [6] HEINDHOFFER et LARSEN - Trans. Amer. Soc. Steel et Treating (1933). 21, 805.
- [7] DARRAS, LECLERCQ et BUNARD - Rapport C.E.A. Saclay.
- [8] DARRAS, LECLERCQ et BUNARD - Proc. of the Second United Nation Intern Conf. on the Peaceful Use of Atomic Energy (1958). 261.
- [9] LECLERCQ, CHEVILLARD et DARRAS - Rapport C.E.A. Saclay.
- [10] RAINE et MOORE - Symp. on Steels for Reactor Pressure Circuits London 1960.
- [11] ARKHAROV, MARIEVIJCH, REINHOLD et SIMONOVA - Fiz. Met. i Metallov. (1957), 5, 251.
- [12] SCHMAHL et BAUMANN - Archiv. Eisenhüttenw. (1958). 29, 147.
- [13] HAUFFE et PFEIFFER - Z. Metallk. (1953). 44, 27.
- [14] SMELTZER - Acta Met. (1960). 8, 377.
- [15] PETIT, YINGER et WAGNER - Acta Met. (1960). 8, 617.
- [16] UPTHEGROVE et MURPHY - Trans. A.A.S.T. (1953). 73.
- [17] BILLINGTON et WOODFINE - Metallurgia (1957). 55, 213.
- [18] HUDDLE - Nuc. Eng. Sci. Cong. Cleveland (1955). Preprint 108, 23.
- [19] BOKROS et WALLACE - Corrosion (1960). 16, 73t.
- [20] BASTIEN P. et COLOMBIE M. - Métaux corrosion Industrie (1959). 411, 447.
- [21] SIEVERTS A. - Z. Phys. Chemie (1907). 60, 133.
- [22] ESPAGNO L. - Thèse Paris 1960.
- [23] CUNNINGHAM et YOUNG - J. Phys. Chem. (1957). 61, 769.
- [24] WAGNER J.B., KENNETH Jr., LAWLESS R. et GWATHMEY T. - Trans. A.I.M.E. (1961). 221, 257.
- [25] BENARD, COQUELLE - C.R. Acad. Sc. Fr. (1946). 222, 786.
STANLEY, YVON HOENE et HUNTOON - Trans. Amer. Soc. Metal (1951). 43, 426.
- [26] J. Electrochem. Soc. (1952). 99, 427.
KOVALEV et ZAVODSKY - Lab. S.S.S.R. (1960). 26, 296.
- [27] Laboratoire n°12 1955.

- [28] CLARK J.W. - The Review of Scient. Inst. (1947). 18, 915.
- [29] CHEVENARD P., WACHE X. et de la TULLAYE R. - Métaux Corrosion (1943). 18, 121.
- [30] GULBRANSEN E.A. - Rev. Met. (1948). 45, 182.
- [31] BASTIEN P. et COLOMBIE M. - Symposium on Steels for Reactor Pressure Circuits Londres 1960.
- [32] OLNEY M.J. et SMITH G.C. - J. Iron Steel Inst. (1959). 193, 107.
- [33] BASTIEN P. et COLOMBIE M. - J. Iron Steel Inst. (1961). 197, 319.
- [34] BENARD J. - Colloque de la Corrosion Sèche et Aqueuse Saclay 1959. North Holland Publishing Amsterdam.
- [35] HONDROS E.D. et MOORE A.J.W. - Acta Met. (1960). 8, 647.
- [36] MOORE A.J.W. - Acta Met. (1958). 6, 293.
- [37] SMITH G.C. et OLNEY M.J. - Research (1950). 3, 194. (1951). 4, 437.
OLNEY M.J. - Metal Treat. Drop. Forging (1952). 19, 347.
- [38] PREMYSL RYS, LADISLAV DEZDEK, KAREL GIHA, DALIBOR RUZICKA et JIRI SKAREK - Acta Tech. (1958). 2, 85.
- [39] HULL - Phys. Review (1917). 10, 661.
- [40] FRANKLIN R. - Acta Cryst. (1951). 4, 253.
- [41] SPEICH G.R. - Trans. A.I.M.E. (1961). 221, 417.
- [42] VYKLYCKY, PRENOSIL, TUMA et HUTNICKELISTY - (1958). 6, 490.
SMELTZER W.W. - Acta Met. (1960). 8, 268.
- [43] MEHL R.F. et McCANDLESS E.L. - Trans. A.I.M.E. (1937). 125, 531.
- [44] BARDOLLE J. - Thèse Paris 1955. Publications Sci. et Tech. du Ministère de l'Air (1957) n°327.
BARDOLLE J. et BENARD J. - Rev. Met. (1952). 49, 613.
- [45] YOUNG, CATHCART et GWATHMEY - Acta Met. (1956). 4, 145.
- [46] YAJIMA et FURUSAWA - Bull. Nagoya. Inst. Tech. (1956). 8, 236.
- [47] GULBRANSEN E.A. - Trans. of Electrochem. Soc. (1947). 91, 573.
- [48] GULBRANSEN E.A. et HICKMAN - Metal technology (1946). 13, 2068.
- [49] BERNARD J. et TALBOT J. - C.R. Acad. Sc. Fr. (1948), 226, 912.
- [50] BARDOLLE J. et BERNARD J. - C.R. Acad. Sc. Fr. (1951). 232, 231.
- [51] BELIN - Corros. Anticor. (1959). 7, 384.
- [52] BELIN - Tech. Appl. Petrole (1958). 13, 6209.
- [53] COLOMBIE M. - C.R. Acad. Sc. Fr. (1960). 251, 2938.
- [54] LAIDLER K.J. - Bull. Soc. Chim. Fr. (1949). 12, D171.
- [55] HAGG - Z. Phys. Chem. (1935). B29, 95.
- [56] DAVIES, SIMNAD et BIRCHENALL - Trans. Amer. Inst. Min. Engrs. (1951). 191, 889. J. Metals (1953). 5, 1250.
- [57] LISCHNER et PFEIFFER - Naturw. (1953). 40, 603.
- [58] de BEAULIEU C. et CAGNET M. - C.R. Acad. Sc. Fr. (1960). 250, 539.
- [59] BENARD J. - C.R. Acad. Sc. Fr. (1937). 205, 912. Bull. Soc. Chim. Fr. (1949). 12, D110.
SCHENCK et DINGMANN - Z. Anorg. Chem. (1927). 166, 113.
- [60] CAPENTER et ELAM - J. of Iron Steel Inst. (1922). 105, 83.
- [61] BASTIEN P. et COLOMBIE M. - C.R. Acad. Sc. Fr. (1961). 252, 2548.
- [62] LAUKOMS et COLEMAN - J. Appl. Phys. (1959). 30, 1364.
- [63] GULBRANSEN et COPLAN - A.S.T.M. Special Tech. Public. (1960). 256, 44.

- [64] SACHS K. et JAY G.T.F. - J. Iron Steel Inst. (1960). 195, 180.
- [65] MOREAU J. et CAGNET M. - Rev. Met. (1957). 54, 383, Publ. IRSID (1957). n°164 série A.
- [66] COLLONGUES R. - Acta Cryst. (1954). 7, 213.
- [67] MEHL, McCANDLESS et RHINES - Nature (1934). 134, 1009.
- [68] GUINIER A. - Théorie et Technique de la radiocristallographie. Dunod Paris. p.347.
- [69] SCHULZ L.G. - J. Appl. Phys. (1949). 20, 1030.
- [70] BECK P.A. et CHERNOK - J. Appl. Phys. (1932). 23, 341.
- [71] KEWAN Mac., MARTIN et EASSEL - Trans. AIME. (1953). 197, 1127.
- [72] MOREAU J. et BENARD J. - Publ. IRSID (1955). n°109 série A.
- [73] HAGG G. - Z. Phys. Chem. (1935). B29, 95.
- [74] BITSIANES G. et JOSEPH T.L. - Trans. A.I.M.E. (1953). 197, 1641.
- [75] TOMBS N.C. et ROOKSBY H.P. - Acta Cryst. (1951). 4, 474.
ABRAHAM S.C. et CALHOUN B.A. - Acta Cryst. (1953). 6, 105.
- [76] POUILLARD E. - Annales de chimie (1950). 5, 164.
- [77] MOREAU J. et CAGNET M. - Rev. Met. (1958). 55, 1091. Publ. IRSID (1959). n°193 série A.

Tableau I
Analyse des alliages utilisés

	C	Si	Cu	Cr	Al	Mn	S	P	Ni	Mo	Sn	O
C	Acier n°1	0,114	0,29	0,16	0,12	0,032	0,55	0,013	0,016	0,13	0,06	0,040
	Acier n°2	0,404	0,32	0,17	0,06	0,057	0,61	0,010	0,015	0,05	0,021	
	Acier n°3	0,985	0,36	0,15	0,11	0,015	0,57	0,010	0,017	0,23		
Cr	Acier n°4	0,110	0,26	0,135	3,08	0,089	0,54	0,012	0,015	0,18		
	Acier n°5	0,105	0,35	0,15	12,87	0,065	0,66	0,013	0,020	0,22		
	Acier n°6	0,075	0,31		17,83		0,70	0,013	0,013			
Cu	Acier n°7	0,105	0,28	1,04	0,15	0,053	0,53	0,013	0,019	0,13	0,06	0,037
Al	Acier n°8	0,117	0,29	0,16	0,17	0,360	0,58	0,020	0,012	0,38		
	Acier n°9	0,100	0,44	0,16	0,17	2,90	0,55	0,015	0,013	0,25	0,044	
Fers	Fer IMPHY	0,06	tr	0,08	tr		0,33	0,018	0,004	0,16		0,012
	Fer IRSID	0,0015	<0,001	<0,0008	<0,0002	<0,002	<0,002	<0,003	<0,002	<0,002		0,015
	Acier n°10	0,80	0,33	0,08	0,040	0,009	0,42	0,025	0,023	0,15	0,01	0,015
	Acier n°11	1,16	0,45	0,08	0,040	0,025	0,48	0,031	0,026	0,12	0,01	0,013
	Acier n°12	1,54	0,19	0,04	0,030	0,007	0,25	0,026	0,020	0,03	0,01	0,020

Tableau II
Oxydation à 615°

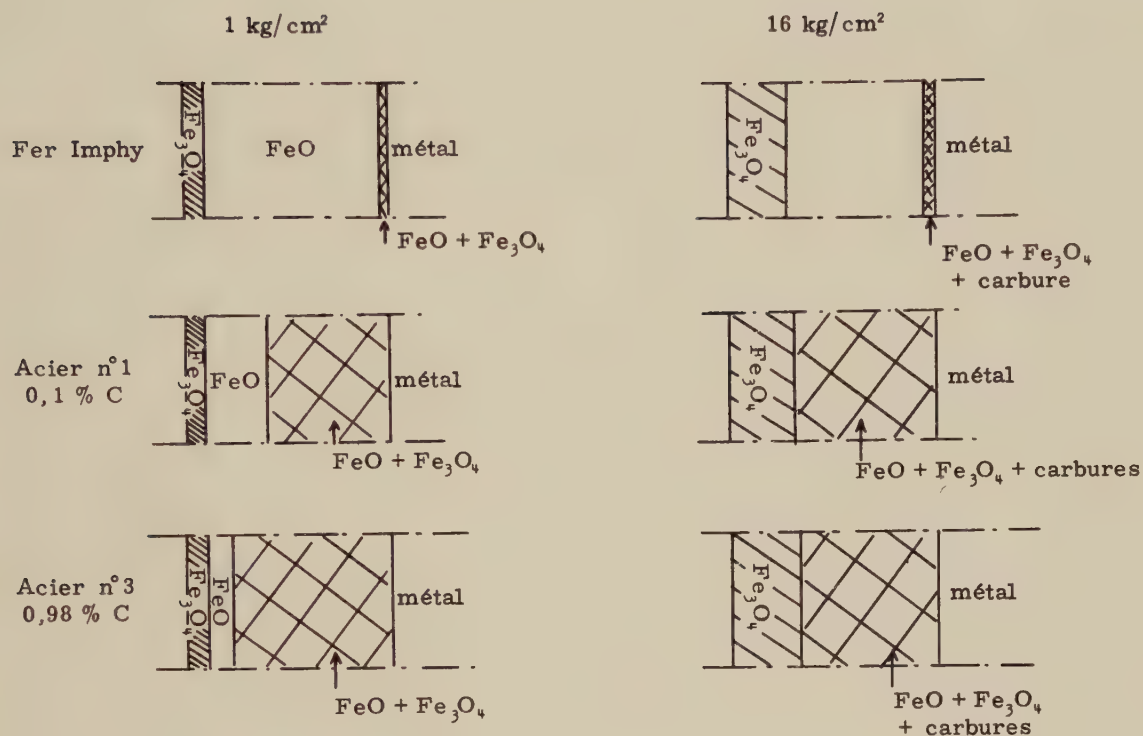


Tableau III

d Å	I
2.64	M
{ 2.16	f
{ 2.14	F
{ 1.082	f
{ 1.075	F

{ F : forte
 { f : faible
 { M : moyenne.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	3
INTRODUCTION	5
I - Position du problème	5
II - Bibliographie	5
III - Orientation de notre étude	6
PREMIERE PARTIE - METHODES EXPERIMENTALES	9
I - Choix d'une méthode expérimentale	9
II - Etude et réalisation d'une thermobalance fonctionnant sous pression	9
III - Etude de l'état de surface des aciers au carbone après recuit sous vide	13
IV - Préparation des échantillons	22
V - Matériaux utilisés	25
VI - Etudes des oxydes à température ambiante	25
VII - Conclusions	26
DEUXIEME PARTIE - RESULTATS EXPERIMENTAUX	27
I - Cinétiques d'oxydation	27
A) Températures inférieures à 570°	27
B) Températures supérieures à 570°	43
II - Etude micrographique	45
A) Etude micrographique superficielle	45
B) Etude micrographique en coupes	53
III - Etude radiocristallographique	64
TROISIEME PARTIE - CONCLUSIONS	71
I - Méthodes expérimentales	71
II - Températures inférieures à 570°	71
III - Températures supérieures à 570°	72
IV - Problèmes divers	72
V - Conclusions	73
BIBLIOGRAPHIE	73

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LES ANTIPHASES ET LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE".

Vu et approuvé :
Paris, le 23 Mai 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

